

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

**Částice cordieritové keramiky - strukturní a povrchové
vlastnosti**

Particles of the cordierite ceramic – structural and surface properties

Autor:

Bc. Kateřina Škrlová

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.

Ostrava 2015

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Kateřina Škrlová**

Studijní program: N3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie

Téma: Částice cordieritové keramiky - strukturní a povrchové vlastnosti
Particles of the cordierite ceramic - structural and surface properties

Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je sledování strukturních a povrchových vlastností modifikovaných částic cordieritové keramiky definovanými částicemi oxidů kovů. Diplomová práce bude tvořena třemi částmi, které budou dále členěny.

1. Teoretická část bude řešena formou literární rešerše na téma:
 - historické a současné využití cordieritové keramiky;
 - funkční plniva keramických materiálů;
 - sorpční vlastnosti a využití keramických materiálů.
2. Experimentální část bude zaměřena na:
 - charakterizaci vstupních komponent;
 - přípravu modifikovaných částic cordieritové keramiky s využitím ZnO, CuO a CoO;
 - strukturní a povrchovou charakterizaci modifikovaných částic cordieritové keramiky;
 - analýzu sorpčních vlastností modifikovaných částic cordieritové keramiky.

V rámci experimentální práce budou využity metody:

skenovací elektronová mikroskopie, rentgenová difrakční analýza, analýza velikosti částic, analýza velikosti specifického povrchu a plynová chromatografie.

3. V závěrečné části budou shrnuty a vyhodnoceny výsledky diplomové práce.

Seznam doporučené odborné literatury:

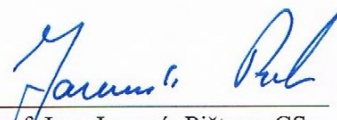
1. TAMBORENEA, S., A.D. MAZZONI, E.F. AGLIETTI, Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis. *Thermochimica Acta*. 2004, Vol. 411, pp. 219-224.
2. KACZMAREK, W.A., Structural modifications in magnetic oxides induced by dry and wet milling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999, Vol. 196, pp. 173-174.
3. CAMERUCCI, M.A., Urretavizcaya, G., Cavalieri, A.L. Sintering of cordierite based materials. *Ceramics International*. 2003, Vol. 29, pp. 159-168.
4. GHITULICA, C., E. ANDRONESCU, O. NICOLA, A. DICEA, M. BIRSAN, Preparation and characterization of cordierite powders. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, Vol. 27, pp. 711-713.
5. YALAMAC, E., S. AKKURT, Additive and intensive grinding effects on the synthesis of cordierite. *Ceramics International*. 2006, Vol. 32, pp. 825-832.
6. LIN, K.L., J.Y. LAN, Water Retention Characteristics of Porous Ceramics Produced from Waste Diatomite and Coal Fly Ash. *Journal of Clean Energy Technologies*. 2013, Vol. 1, pp. 211-215.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách Centra nanotechnologií.

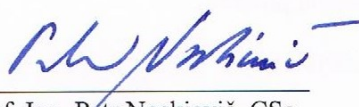
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.**

Datum zadání: 20.10.2014

Datum odevzdání: 15.05.2015


prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Petr Noskievič, CSc.
prorektor pro studium

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne.....

podpis

Prohlášení o využití výsledků práce

Prohlašuji, že:

- jsem byla seznámena, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmy z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 15 . 5 . 2015

.....
jméno a příjmení studenta

.....
Svornosti 53, Ostrava – Zábřeh

adresa trvalého pobytu studenta

Tímto chci poděkovat své vedoucí diplomové práce paní Ing. Karle Čech Barabaszové Ph.D., nejen za odborný přístup, připomínky a cenné rady po stránce profesní, ale také za ochotu a trpělivost, jimiž mě provázela při psaní této práce.

Dále bych chtěla zmínit Ondřeje Dutka za pomoc při realizaci měření pomocí UV-VIS spektroskopie. Na závěr chci zmínit Centrum nanotechnologií Vysoké školy báňské v Ostravě a jeho pracovníky, za poskytnutí potřebných rad, pomoci, dozoru a ochoty při naplnění experimentální části mé diplomové práce. Děkuji za Vaši pomoc, díky které mohla vzniknout tato práce.

Abstrakt

Předmětem diplomové práce je příprava a charakterizace částic modifikované cordieritové keramiky. Cílem práce je sledování strukturních a povrchových vlastností částic cordieritové keramiky, která byla modifikována kovovými plnivými na bázi ZnO, CuO a CoO.

Diplomová práce je tvořena teoretickou a experimentální částí, kdy v experimentální části jsou připraveny modifikované částice cordieritové keramiky, které jsou následně charakterizovány.

Abstract

The subject of this thesis is the preparation and characterization of the modified cordierite ceramic particles. The aim is focus to monitor the structural and surface properties of cordierite ceramic particles which was modified with metallic fillers on the bases of ZnO, CuO and CoO,.

The thesis consists of theoretical and experimental part where in the experimental part are modified cordierite ceramic particles prepared and characterized.

Klíčová slova

Částice cordieritové keramiky; ZnO; CuO; CoO; strukturní a povrchová charakteristika.

Keywords

Cordierite ceramic particles; ZnO; CuO; CoO; structural and surface characteristics.

Obsah

Úvod	9
1. Teoretická část diplomové práce.....	10
1.1. Keramické materiály	10
1.1.1. Historie keramických materiálů	10
1.1.2. Základní členění keramických materiálů	12
1.2. Cordieritová keramika.....	15
1.2.1. Základní suroviny cordieritové keramiky	16
1.2.2. Příprava výchozích surovin cordieritové keramiky.....	17
1.2.3. Historické využití cordieritové keramiky	18
1.3. Funkční plniva.....	19
1.3.1. Oxid zinečnatý – ZnO	20
1.3.2. Oxid měďnatý – CuO	22
1.3.3. Oxid kobaltnatý – CoO	23
1.4. Keramické materiály a nanomateriály pro sorpční využití	24
2. Cíl diplomové práce.....	29
3. Experimentální část.....	30
3.1 Příprava cordieritové keramiky	30
3.2 Charakterizace vzorků cordieritové keramiky	32
3.2.1. Skenovací elektronová mikroskopie	32
3.2.2. Prvková analýza EDAX	34
3.2.3. Charakterizace rtg. difraktometrem.....	36
3.2.4. Charakterizace velikosti částic	39
3.2.5. Analýza specifického měrného povrchu a pórovitosti	41
3.2.6. Charakterizace ultrafialovou – viditelnou spektroskopií.....	42
4. Závěr.....	48
5. Literatura	50

Úvod

S rozvojem nových technologií je v poslední době zaznamenán vzrůstající zájem o využívání a rozvoj progresivních materiálů, do kterých spadá i pokročilá keramika. Tento druh keramiky se významně odlišuje od tradičních keramických materiálů, svým přesným chemickým složením. Pokročilá keramika představuje syntetický polykrystalický materiál doplněný o anorganickou nekovovou fázi.

Současný vývoj pokročilých technologií se zaměřil na tento druh materiálu především pro:

- snadnou dostupnost výrobních surovin,
- nové výjimečné vlastnosti jako jsou vysoká tvrdost, teplotní odolnost, atd.,
- snadnou a dostupnou výrobu,
- ohleduplnost k životnímu prostředí a
- nízkou pořizovací cenu.

Pokročilé keramické materiály nachází své uplatnění především v materiálovém průmyslu, v převážné míře ve výrobě součástek do dílčích průmyslových odvětví: elektronika, potravinářství, letectví a kosmonautiky, energetiky aj.

Dodnes byla vyrobena celá škála druhů keramik, které mají přísně kontrolované vstupní chemické složení. Tyto druhy mají speciální vlastnosti, které se u běžné keramiky nenacházejí. Tato diplomová práce je zaměřena na vlastnosti cordieritové keramiky, která je významná především nízkým koeficientem teplotní roztažnosti. Řadí se mezi základní pokročilé keramické materiály a nachází uplatnění v mnoha aplikačních oborech.

1. Teoretická část diplomové práce

1.1. Keramické materiály

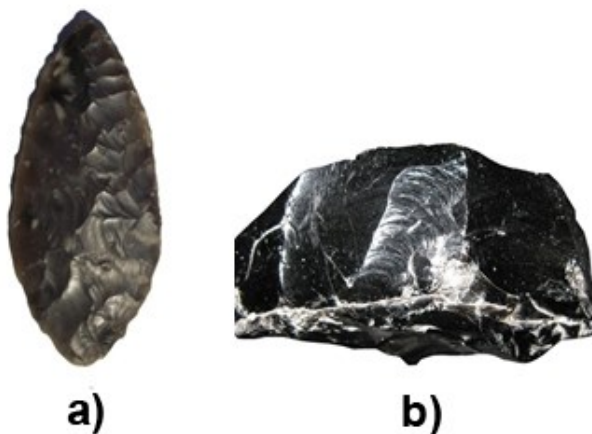
Jako keramické materiály se označují soudržné, ve vodě nerozpustné polykrystalické látky, které byly získány z anorganických nekovových surovin [1].

Základní technologický proces v přípravě keramických materiálů lze shrnout do následujících kroků: příprava keramické směsi, zpracování keramické směsi do požadovaného tvaru a vypálení, resp. tepelné zpracování za vysokých teplot. Při tepelném zpracování nastává ke slinování, tj. ke zpevnění a vytvoření mikrostruktury, kdy tímto procesem vzniká polykrystalická hmota, ve které jsou původní částice keramické směsi pevně spojeny [1].

1.1.1. Historie keramických materiálů

Mezi nejstarší keramické materiály patří [2]:

- a) pazourek - kryptokrystalický křemen v podobě pazourku (obr. 1a), který se vyskytuje v mnoha odrůdách, které jsou většinou pojmenovány podle jejich barev; pazourek byl vytvořen z černé odrůdy kryptokrystalického křemene, která je známá jako rohovec.
- b) obsidián - je druh tmavě šedého sopečného skla (obr. 1b), které vzniká při rychlém kontaktu žhavé lávy s chladným prostředím, kdy následně tuhne; obsidián je bohatý na sloučeniny oxidu křemičitého a má velmi malý obsah vody ve své struktuře.



Obr. 1 – a) pazourek [9], b) obsidián [3].

Keramické materiály se začaly využívat zhruba 4 000 let před naším letopočtem na blízkém východu. Keramický průmysl v Evropě se začal vyvíjet v období 18. století, kdy řemeslníci zpracovávali keramické materiály ve velkém měřítku. Mezi první země, které založily tento průmysl patřily Francie, Anglie a Německo. Na konci 18. století docházelo k chemickým analýzám keramiky, které pomohly ke zkvalitnění materiálů a keramické materiály hráli velkou roli v průmyslové revoluci.

Hlavní postavou této revoluce byl Josiah Wedgwood [2], který založil v roce 1759 firmu Wedgwood, která je v dnešní době označována jako nejlepší výrobce porcelánu. Josiah Wedgwood vymýšlel inovace, jak zdobit keramické nádoby. Jako první zjistil, že použitím oxidu měďnatého může vytvořit modrou glazuru, kterou následně nazval „Jasper“ (obr. 2). Dále jeho firmu proslavilo černé čedičové nádobí „Black Basalt“ nebo nádobí „Quenn’s Ware“ v barvě slonovinové kosti [4]. Z historického hlediska lze tyto technologické kroky považovat za průlomové. Lze v nich sledovat důležitost modifikace keramických směsí novými plnivy a získávání tak nových typů keramických materiálů s inovovanými funkčními vlastnostmi.



Obr. 2 – Wedgwood Jasper porcelán [5].

Keramické materiály (Obr. 3) na bázi přírodních surovin představují jeden z nejdéle používaných materiálů v lidské historii. Tyto materiály se vyznačují velmi dobrými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Mezi nejvíce využívané druhy keramických materiálů jsou produkty na bázi jílových surovin [1]. Ty se vyznačují nízkou elektrickou a tepelnou vodivostí, vysokou pevností, ale i křehkostí, odolností proti vysokým teplotám a korozi, stabilními fyzikálními i chemickými vlastnostmi [6].



Obr. 3. – Keramické výrobky na bázi jílových surovin [7].

V posledních letech docházelo k vytvoření *technicky pokročilé keramiky*, která se odlišuje od základních druhů keramik. Technická keramika se zpravidla vyrábí ze syntetických materiálů, které mají určité fyzikální a chemické vlastnosti. Při výrobě se velmi hledí na čistotu výrobních surovin, jelikož čím čistší suroviny jsou potřeba, tím jsou dražší. Tyto materiály se vyrábějí různými postupy, které se zpravidla skládají z homogenizace mletím, tepelné kalcinace a intenzivního mletí. Takto jsou vytvořeny jemné částice o velikosti několika mikronů, které se následně zpracovávají dle požadavků [8].

1.1.2. Základní členění keramických materiálů

Zhruba od poloviny 20. století dochází k výrobě technicky pokročilé keramiky, u které se velmi kontroluje chemické složení, které ovlivňuje speciální chemické i fyzikální vlastnosti. Výrobky vytvořené z tohoto druhu keramiky vykazují tak mimořádné vlastnosti, že způsobily převrat v materiálovém inženýrství [8].

Technickou pokročilou keramiku lze rozdělit podle mnoha kritérií: chemické složení, využití, vlastností, mechanických funkcí, chemických funkcí, atd. V odborné literatuře se

jako hlavní členění objevuje právě rozdělení podle chemického složení, kdy lze technickou pokročilou keramiku rozdělit na: oxidickou, neoxidickou, hořečnatou a biokeramiku [8].

Oxidická keramika

Oxidická keramika je tvořena jedním oxidem, který ji určuje hlavní vlastnosti. Základní látku této keramiky tvoří syntetický práškový oxid, většinou se jedná o oxid hlinitý (Al_2O_3). Keramika na bázi oxidu hlinitého má v technickém průmyslu největší význam. Často je přimícháván k této směsi ZrO_2 , který zlepšuje mechanické vlastnosti. Se zvyšujícím obsahem oxidu hlinitého dochází k větší mechanické pevnosti, tvrdosti a tepelné vodivosti [9].

Většina druhů oxidické keramiky má vysokou pevnost, tvrdost, odolnost vůči korozi a slouží jako elektrické izolátory. Využívá se jako konstrukční materiál, řezný nástroj pro obrábění kovů, na tavící kelímky, izolátor, atd. [9].

Neoxidická keramika

Směs keramiky se může skládat z mnoha materiálů, které mohou mít kovový i nekovový charakter. Tento druh keramiky je velmi tvrdý a dosahuje vysokých teplot tání, které mohou být až 1800°C . Neoxidická keramika je nejčastěji tvořena nitridy (např.: Si_3N_4) a karbidy (např.: SiC). Použití keramiky je závislé na čistotě výrobních směsí a způsobu výroby. Nejčastěji se využívá jako tavicí kelímky, součástí turbín, v energetických strojích, atd. [9].

Hořečnatá keramika

Hořečnaté keramiky patří mezi první druhy technické keramiky, které se začaly využívat pro průmyslové aplikace. Tento druh keramiky je založená na trojsložkovém systému $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Mezi tři základní zástupce hořečnaté keramiky patří steatit, forsterit a cordierit [10].

Mezi tři základní zástupce hořečnaté keramiky patří [10]:

a) *Steatit* - základní surovinou steatitu je směs $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, dále se objevuje velké množství skelné fáze, která urychluje proces slinování. Mezi vstupní suroviny se řadí mastek, kaolín a sodnodraselné živce, které slouží jako tavivo. Steatit má dobrou mechanickou a elektrickou pevnost.

b) *Forsterit* - hlavní složkou forsteritu je $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Jedná se o hlavní složku minerálu Olivínu. Vyznačuje se vysokou teplotní roztažností, která se dá přizpůsobit teplotní roztažnosti některých kovů.

c) *Cordierit* - krystalizuje ve složení $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. Mezi hlavní vlastnosti se řadí velmi nízká délková teplotní roztažnost, proto je cordierit odolný proti rychlým teplotním šokům. Teplotní koeficient se zvyšuje se zvyšujícím obsahem SiO_2 .

Biokeramika

Biokeramika se vyskytuje nejčastěji na bázi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 nebo směsi Al_2O_3 a ZrO_2 . Biokeramika se řadí mezi keramické materiály, které jsou používány k dočasným nebo trvalým náhradám poškozených částí lidského těla, především kostí, kloubů (obr. 4a) a zubů. Hlavní dělení biokeramických materiálů je podle dvou hledisek [11]:

- podle pórovitosti na hutné a pórovité a
- podle působení implantátu na tkáň na bioinertní a bioaktivní

Hydroxyapatit – nejčastěji ve složení $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Hydroxyapatit (obr. 4b) se řadí k biokompatibilním keramickým kompozitním materiálům. Základní složkou je apatit, který se řadí mezi anorganické sloučeniny. Biologický apatit patří mezi základní stavební složky kostí (až 60%) a zubů (až 90%) člověka a je doplněn organickou makromolekulou kolagenu. Uměle vytvořený hydroxyapatit je velmi biokompatibilní a slouží k výrobě kloubních a zubních náhrad [11].



a)



b)

Obr. 4: Biokeramika: a) biokeramická náhrada kyčelního kloubu na bázi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) hydroxyapatitové kostní štěpy [12].

1.2. Cordieritová keramika

Minerál cordierit (obr. 5) je typický svým obsahem hliníku a vyskytuje se především v metamorfovaných břidlicích, rulách a rohovcích. Tento minerál tvoří při výpalu tři druhy modifikací: α , β a μ . α kordierit je vysokoteplotní modifikace, která je jak přírodní, tak syntetická. Syntetická modifikace vzniká reakcí základních surovin při teplotě 1570-1750°C. β kordierit je nízkoteplotní modifikace a μ je metastabilní modifikace. Oba tyto druhy mohou vznikat v pomalu chlazeném skle [13].

Syntetický cordierit krystalizuje ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) v hexagonální symetrii a převládajícím minerálem pro výrobu průmyslové keramiky je α – cordierit. Ostatní modifikace se téměř nevyskytují. Při syntetické výrobě, kdy se využívá jiných jílových minerálů, tak se cordierit zřetelně objevuje až při výpalu nad 1300°C, i když vzniká již při 1200 – 1250°C. Při teplotě nad 1460°C dochází k rozkladu na mullit a taveninu. Mullit tvoří agregáty z malých jehliček, naopak cordieritové sklo obsahuje sloupcovité krystaly α – cordieritu, které mohou být zdvojitěné. Cordierit není primární sloučeninou, nejdříve vzniká spinel $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, který následně reaguje s SiO_2 , na cordierit [13].



Obr. 5: Minerál cordierit [14].

Základní znalosti o cordieritu jako přírodním minerálu vedly k jeho technologickému využití pro přípravu specifické cordieritové keramiky.

1.2.1. Základní suroviny cordieritové keramiky

Cordieritová keramika ($2\text{SiO}_2 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{MgO}$) patří mezi materiály, které jsou v současné době znovuobjevovány a je předpoklad jejich využití spolu s nanostrukturovanými plnivy ve velmi širokých aplikačních oblastech [15].

Běžná (resp. dosud známá) cordieritová keramika se řadí mezi technickou keramiku, která nachází uplatnění v mnoha oborech pro své dobré mechanické vlastnosti. Vyznačuje se především nízkým koeficientem teplotní roztažnosti, který napomáhá k větší odolnosti keramiky proti nárazům. Kvůli vysoké odolnosti proti změnám teplot se tato keramika využívá například pro spalovací pomůcky (např. vysokoteplotní kelímky), které podléhají cyklickým a pravidelně se opakujícím tepelným nárazům. Klasická keramika, na rozdíl od cordieritové keramiky, se při rychlé změně teploty stává velmi křehkou, tím je limitováno její použití v extrémních podmínkách [15].

Cordieritová keramika se nejčastěji připravuje pálením směsi rozemletého mastku a kaolinitu, ale nejsou výjimkou ani přidané směsi vermikulitu nebo oxidu hlinitého a křemenného písku [13].

Mastek je fylosilikát, který je v čisté formě označován chemickým vzorcem: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Jedná se o fylosilikát s vrstevnatou strukturou, která mastku zajišťuje nízkou tvrdost a dobrou štěpnost. Jednotlivé vrstvy (lamely) mastku se snadno pohybují a dodávají tomuto minerálu kluzné až mastné vlastnosti. Nezpracovaný mastek s příměsemi je šedé až nazelenalé barvy, ale v čisté formě je bílý. Mastek je nerozpustný ve vodě a ve slabých kyselinách, řadí se mezi nejměkčí známé minerály. Podle Mohsovy stupnice je tvrdost mastku 1. Není hořlavý ani výbušný, je chemicky inertní má nízkou elektrickou vodivost a vysoký měrný povrch [16].

Mastek se využívá v různých odvětvích technického průmyslu. Nejčastěji je použit v keramickém průmyslu, kde se přidává do glazur. Dále je vhodný jako plnivo do barev, omítek a plastů. Své uplatnění nalézá i v izolační technice, kde se přidává do tepelných a elektrických izolantů. Jeho použití se vyskytuje i v zemědělství, kde se využívá jako nosič insekticidů a pesticidů [16].

Kaolinit je minerál, který označován chemickým vzorcem $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Jeho struktura je tvořena ze silikátové skupiny Si_2O_5 , která je navázaná na vrstvu $\text{Al}_2(\text{OH})_4$. Tyto vrstvy mají mezi sebou slabou vazbu, která způsobuje štěpnost a měkkost minerálu.

Podle Mohsovy stupnice je tvrdost kaolinitu 1,5 – 2. Minerál jako celek má bílou, šedobílou a hnědobílou barvu s perleťovým leskem [17].

Využití kaolinitu v technickém průmyslu je široké, jelikož se přidává do celé řady běžně využívaných produktů. Převážně je využíván v papírenském průmyslu, kde se přidává do lesklých papírů. Dále se používá v keramickém průmyslu ve formě kaolínu pro výrobu porcelánu. Použití kaolinitu lze nalézt také v lepidlech, izolacích, farmaceutických a kosmetických přípravcích, apod. [17].

Vermikulit je fylosilikát ze skupiny smektitů, který je charakterizován chemickým vzorcem $(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. Tento minerál je velmi ovlivňován teplotními změnami, které zapříčiňují jeho expanzi. Vermikulit dokáže zvětšit svůj objem v průměru až 20x, kdy tento jev nastává při zahřívání v teplotním rozmezí 700 – 900°C a dochází k uvolnění mezivrstevní vody [16].

Vermikulit spadá do jednoklonné krystalické soustavy a jeho tvrdost je podle Mohsovy stupnice 1,5. Tento minerál se řadí mezi bezpečné inertní materiály, které jsou světlého zbarvení - žlutohnědé až zelenohnědé s perleťovým leskem [16].

Využívá se v zemědělství jako růstové médium pro rostliny nebo jako nosič herbicidů, pesticidů, živin a minerálů. V automobilovém průmyslu se využívá jako izolační a protipožární materiál. Využití nachází také v keramickém a stavebním průmyslu, jako přísada do omítek [16].

Oxid hlinitý je krystalická látka, která je obvykle bílé barvy a vzniká při spalování hliníku nebo dehydratací hydroxidu hlinitého. V přírodě se vyskytuje ve formě nerostu korundu, jehož odrůdy jsou například modrý safír a červený rubín. Oxid hlinitý má vysokou tvrdost a je netoxický, proto se využívá jako plnivo do plastických hmot, keramiky, zubních cementů, opalovacích krémů, atd. [18].

1.2.2. Příprava výchozích surovin cordieritové keramiky

Synteticky vyráběný cordierit vzniká při teplotě nad 1200°C, jelikož hořečnaté minerály jako je například mastek, tak reagují s kaolínem a hlinito-křemičitými surovinami. Syntetický cordierit obsahuje především oxid hořečnatý, oxid hlinitý a oxid křemičitý. Dále může být doplněn i o jiné sloučeniny nebo prvky, jako je například železo [19].

Mezi důležité faktory cordieritové keramiky patří teplota tání, která limituje použití cordieritové keramiky v technickém průmyslu. Teplota tání je stanovena na 1465°C, kdy dochází k rozkladu cordieritu. Tuto veličinu lze ovlivnit poměrovým obsahem oxidu hořečnatého a oxidu železnatého, kdy oxid železnatý teplotu tání snižuje [19].

Složení technické cordieritové keramiky je velmi různorodé. Volba základních surovin záleží především na požadovaných vlastnostech konečného produktu. Suroviny by měly být jemnozrnné a nejlépe bez přídavku nežádoucích surovin. Za nežádoucí suroviny se považuje například oxid vápenatý, alkálie (oxid draselný a oxid sodný), oxid železnatý a oxid titaničitý, které snižují teplotu tání, a tím odolnost cordieritové keramiky proti náhlým teplotním změnám [19].

Vlastnosti každého keramického materiálu jsou ovlivněny technologií výroby, proto cordieritová keramika patří mezi flexibilní materiály. Dle zvolené technologie výroby lze vyrobit materiál od slinuté keramiky, která se využívá pro výrobu součástek v elektronice až po pórovitý materiál používaný pro nosiče topných desek [15].

Při přípravě cordieritové keramiky se nejčastěji vychází ze směsi 30 – 45 hm. % mastku, 35 – 45 hm. % žáruvzdorného jílu a 17 – 25 hm. % oxidu hlinitého nebo oxidu hořečnatého. Směs se homogenizuje společným mletím za mokra nebo za sucha. Tvarování je prováděno způsobem od plastického až po lití suspenze do sádrových forem. Poté jsou vysušené polotovary vypalovány při teplotě od 1300°C do 1410°C [15].

Cordieritová keramika našla využití v různých průmyslových odvětvích a aplikacích, jako jsou například žáruvzdorné, elektrické, tepelné nebo zvukové izolace, filtry, membrány, topná tělesa, mikrovlnné sorbenty, elektromagnetické vlny atd. [15].

1.2.3. Historické využití cordieritové keramiky

Technické keramické materiály se začaly vyvíjet zhruba od poloviny 20. století, kdy se začalo přísně kontrolovat chemické složení keramiky. K jílovým materiálům se začaly přidávat sloučeniny, které mají charakteristické vlastnosti, které následně dodávaly keramice [8].

Do cordieritové keramiky se nejčastěji přimíchává oxid hlinitý, který keramice dodává značnou tvrdost. Takto modifikovaná keramika našla své uplatnění v 60. letech, kdy se využívala v sanitární technice. Cordieritová keramika se využívala pro výrobu van, umyvadel a záchodů, jelikož tento materiál byl snadno dostupný, lehce zpracovatelný a

poměrně levný. Od používání cordieritové keramiky v sanitární technice se upustilo a byla nahrazena jinými materiály, a to především z estetických důvodů. Povrch produktů této keramiky se snadno opotřebovával a působil zašlým dojmem [8].

Dále se cordieritová keramika začala využívat ve vysokoteplotní technice, jelikož je velmi odolná proti rychlým změnám teplot. Tento materiál slouží k výrobě žíhacích kelímků, vysokoteplotním miskám a různým teplotním forem (obr. 6) [15].



Obr. 6: Žíhací formy z cordieritové keramiky [20].

Cordieritová keramika má velmi porézní charakter, tudíž se začala využívat jako filtrační médium, pro zlepšení kvality vody. Lze vyrobit materiál z cordieritové keramiky, který obsahuje různě velké póry. Přes tyto póry proudí znečištěná voda a mikroskopické nečistoty se v nich zachycují [15].

S postupným vývojem technické keramiky se začaly přidávat k základní směsi i různá plniva, která zlepšují konečný produkt. Mezi nejčastěji přidávané sloučeniny patří oxid hlinitý a sloučeniny stříbra. Produkty, které obsahují příměsi stříbra, jsou antibakteriální a využívají se ve vzduchotechnice nebo ve zmíněných vodních filtrech [15].

1.3. Funkční plniva

Pokroky ve vědě a technice se využívají pro zlepšení kvality lidského života. Z těchto důvodů se vyvíjejí modifikované materiály, které usnadní práci a zlepší vlastnosti dosud používaných materiálů. V současnosti se mezi fascinující sloučeniny řadí především oxidy kovů v nanostrukturní podobě. Nanostruktury oxidů kovů jsou často využívány jako plniva do běžných materiálů, kterým dávají nové nebo vylepšené vlastnosti, jako jsou například velké povrchové plochy, chemická stabilita, elektrochemická aktivita, šetrnost k životnímu prostředí a mnoho jiných [21].

1.3.1. Oxid zinečnatý – ZnO

Oxid zinečnatý (obr. 7) je nejdůležitější sloučeninou samotného zinku. Vyskytuje se nejčastěji jako bílý prášek nebo krystaly. Je nerozpustný ve vodě, ale lze jej rozpustit ve zředěných kyselinách a hydroxidech. V přírodě se vyskytuje jako minerál Zinkit, avšak výroba pro technický průmysl je syntetická [22].

Oxid zinečnatý je anorganická látka, která v podobě krystalů mění své zbarvení od zelené až po žlutou při zahřívání. Při pokojové teplotě se vrací k bílému zbarvení. Změna barvy je způsobena ztrátou kyslíku. Oxid zinečnatý pomalu reaguje s mastnými kyselinami a vznikají odpovídající karboxyláty (např. oleát, stearát). Prudce reaguje s prášky hliníku, hořčíku a s lněným olejem, kdy může způsobit až výbuch [22].



Obr. 7: Prášek oxidu zinečnatého [23].

Oxid zinečnatý je měkký materiál s tvrdostí 4,5 Mohsovy stupnice. Má vysokou tepelnou vodivost a kapacitu, nízkou tepelnou roztažnost a vysokou teplotu tání. Tato látka má schopnost udržovat velké elektrické pole a nízký elektrický šum, díky velkému zakázanému pásmu při pokojových teplotách [22]

Využívá se jako bílý netoxický přídavek do barviv, dále nachází uplatnění v keramickém, sklářském a gumárenském průmyslu. Velké uplatnění nachází v polovodičích, které mají dobrou transparentnost, vysoký pohyb elektronů a široký zakázaný pás. Tyto vlastnosti se využívají v transparentních elektrodách a v displejích z tekutých krystalů [22].

Mezi hlavní spotřebitele oxidu zinečnatého je keramický průmysl, který jej využívá v glazurách. Ovlivňuje bod tání a optické vlastnosti glazur, brání popraskání a dodává glazuře lesklý povrch [22].

Oxid zinečnatý se dále využívá v lékařství pro antibakteriální vlastnosti. Je přidáván do tkanin, deodorantů, krémů, pudrů, opalovacích mlék, atd. Používá se v obvazech pro sportovce, které chrání poškození měkkých tkání při tréninku. Své místo nachází také v zubním lékařství, kde se promíchává s vodným roztokem chloridu zinečnatého a vytváří se tak cement, který se využívá jako plomby [22].

Oxid zinečnatý se ukázal jako sloučenina, která má mnohá využití. Z tohoto důvodu se začalo zkoumat využití oxidu zinečnatého v nanostrukturované formě. V současné době se lze setkat s touto sloučeninou ve formě nanočástic, nanovláken, nanotrubíček a jiných nanostrukturovaných formách. Avšak mezi nejvyužívanější strukturu patří nanočástice, jelikož jejich příprava je levná, snadná a částice jsou šetrné k životnímu prostředí. Nanočástice oxidu zinečnatého se připravují třemi kroky, které zahrnují nukleaci, růst a zrání. Nukleace probíhá většinou ve vodném roztoku s vhodným prekurzorem, kde dojde k vytvoření zárodku. Působením vlhkosti na zárodek způsobí jeho narůstání [24].

Nanočástice oxidu zinečnatého jsou šetrné k životnímu prostředí, a to především svou snadnou výrobou. Další výhodou nanočástic oxidu zinečnatého je snadná rozpustnost ve vodě a jejich toxický charakter pro různé bakterie. Z těchto důvodů jsou tyto částice vhodné pro mnohé biologické, biomedicínské a antibakteriální aplikace [24].

Nanočástice oxidu zinečnatého byly aplikovány na rakovinové buňky, které byly nanočásticemi zabity. Reakce mezi nanočásticemi oxidu zinečnatého a zdravými buňkami byla minimální a téměř neškodná. Výsledky experimentu s rakovinovými buňkami se ukazují jako velmi slibné a pravděpodobně v budoucnu budou nanočástice oxidu zinečnatého nápomocné při léčbě onkologických onemocnění [24].

Nanočástice oxidu zinečnatého vykazují vlastnosti, které blokují UV záření, které může způsobit vážná kožní onemocnění jako je rakovina kůže. Z tohoto důvodu se do kosmetických přípravků a opalovacích krémů přidávají sloučeniny, které UV záření blokují. Bylo zjištěno, že nanočástice oxidu zinečnatého jsou mnohem efektivnější, než doposud používané sloučeniny, jako je například oxid titaničitý [24].

1.3.2. Oxid měďnatý – CuO

Oxid měďnatý (obr. 8) se v přírodě vyskytuje jako nerost kuprit nebo minerál tenorit, častěji se však vyrábí synteticky. Vyskytuje se jako černý nebo šedý krystal. Využívá se v keramickém a polovodičovém průmyslu [25].



Obr. 8: Oxid měďnatý [26].

Oxid měďnatý taje při teplotě nad 1200°C, kdy se ztrácí určité množství kyslíku. Oxid měďnatý je nerozpustný ve většině rozpouštědel, ale reaguje s kyselinami za vzniku solí, které jsou modré nebo nahnědlé barvy. Tato sloučenina je také silný vodič elektrického proudu a to především při využití nanočástic [25].

Oxid měďnatý se využívá k barvení skla a keramiky, kde se přidává do jílu glazury a vytváří tak červenou, modrou a zelenou barvu. Dále se používá jako katalyzátor při výrobě hedvábí, při dokrmování hospodářských zvířat a také v polovodičích [25].

Nanostrukturovaný oxid měďnatý je pro své specifické vlastnosti využíván v mnoha aplikacích, jako jsou supravodiče, heterogenní katalyzátory, plynové senzory, elektrody a jiné. Oxid měďnatý se vyrábí v různých nanostrukturovaných formách: nanovlákná, nanotrubičky, nanočástice, nanodrátky, atd. [24].

Nanostrukturovaný oxid měďnatý se řadí mezi bezpečné a biokompatibilní sloučeniny, a proto je vhodný pro biosenzory. Tyto senzory mají většinou jednoduchou stavbu a nabízejí v reálném čase analýzu analytů. Skládají se ze snímače, ke kterému je připojený

analyt. Snímač převádí pozorované fyzikální nebo chemické změny v měřitelný signál. Jako analyt se často volí membrána, protein nebo enzym [21].

1.3.3. Oxid kobaltnatý – CoO

Oxid kobaltnatý (obr. 9) se vyskytuje v několika barevných modifikacích, nejčastěji v podobě zeleného a namodralého prášku, ale lze připravit také žlutý, šedý, hnědý, načervenalý a černý prášek [27]. Barevná škála je způsobena kyslíkovou reaktivitou samotného kobaltu. Mísením iontů kobaltu s různými chemickými složkami vznikají složky oxidu kobaltnatého o různém zabarvení. Takto se k samotnému kobaltu a také k oxidu kobaltnatému přidávají např. [28]: Fe a Mn = břidlicově modrá, Cr a Mn = modročerná, SiO₂ a MgO = purpurová, fialová, levandulová až růžová, Se a Mn = žlutá až zelená.



Obr. 9: Oxid kobaltnatý [29].

Oxid kobaltnatý je relativně tvrdá a pevná sloučenina, která vykazuje za určitých teplot feromagnetické vlastnosti. Tato sloučenina je nerozpustná ve vodě, ale rozpustná v kyselinách na kobaltnaté soli [27].

Oxid kobaltnatý se řadí mezi toxické prvky, které mají karcinogenní účinky. Nejvíce je ohrožena dýchací soustava, kde může být způsobena rakovina plic. Oxid kobaltnatý se vyskytuje ve formě malých částic, které mohou způsobit také oční záněty [27].

Oxid kobaltnatý je využíváno jako nejsilnější keramické barvivo, jelikož je stabilní i za velmi vysokých teplot, při kterých se připravuje sklo a keramika. Stačí velmi malé množství oxidu kobaltnatého, aby se vytvořila glazura temné modré barvy. Odstín modré lze korigovat podle teploty v peci, kdy při nižších teplotách se vytváří světlejší modré

odstíny a při vyšších teplotách lze vytvořit až černou barvu. Dále se využívá při dokrmování hospodářských zvířat, které trpí nedostatkem vitamínu B12 [27].

Nanostrukturovaný oxid kobaltnatý se pravděpodobně začne využívat v elektronice a to především při výrobě harddisků. Nanočástice oxidu kobaltnatého o rozměru přibližně 4nm se mohou vložit do nemagnetické matrice z oxidu hořečnatého. Spojení těchto dvou materiálů bylo zkoumáno a zjistilo se, že tento systém vykazuje magnetické pole. Při analýzách bylo možné pozorovat feromagnetický signál, který byl produkován z antiiferomagnetického pláště. Tato vlastnost umožňuje vytvářet harddisky, které mají velkou kapacitu. Kombinací sloučenin, které vykazují feromagnetické pole, se sloučeninami, které toto pole izolují od ostatních feromagnetických polí, tak nedochází k vzájemnému ovlivňování bitových jednotek, které zaznamenávají informace pomocí dvojkové soustavy [30].

1.4. Keramické materiály a nanomateriály pro sorpční využití

Sorpce je společný termín pro absorpci a adsorpci látek na rozhraní mezi dvěma fázemi. Jedná se o fyzikální interakce mezi výchozí látkou (pevná nebo kapalná) a sorbentem [7]. Absorpce je separační proces, při kterém je vybraná plynná složka pohlcovaná kapalným rozpouštědlem. Adsorpce je proces, při kterém dochází k hromadění plynné látky ze směsi plynů nebo rozpuštěné látky v kapalině na povrchu pevné látky.

Důležitou roli při sorpčních procesech hraje sorbent. Jedná se o materiál, který je většinou podobný molekulovému sítu a dochází na něm k adsorpci. U tohoto materiálu se vyžaduje velký vnitřní povrch a dobrá tepelná vodivost [8].

Keramické sorbenty se v posledních letech významně využívají v technickém průmyslu. Přípravují se mnoha způsoby a jsou často modifikovány částicemi o různém chemickém složení, které zlepšují vlastnosti sorbentu a rozšiřují škálu jeho využití. Experimentální část diplomové práce se zaměřuje na sorpční vlastnosti částic cordieritové keramiky, která je modifikovaná kovovými plnivými. V následující části jsou uvedeny příklady použití sorpčních materiálů.

Keramické filtry

Keramické filtry (obr. 10) jsou dlouho používanou pomůckou pro úpravu pitné vody. Filtry pracují na bázi křemeliny, sopečného písku nebo magnetitu, tyto přírodní látky

obsahují mikroskopické otvory, které zachycují z vody nečistoty a filtrují je. Velikost otvorů může být od 0,2 – 0,5 mikrometrů. Tato velikost je postačující k odstranění mechanických nečistot a některých mikroorganismů, které se mohou nacházet ve vodě [31].



Obr. 10: Ukázka keramického filtru [32].

Keramických filtry jsou relativně ekonomické, cena je v rozmezí 3000 – 5000 Kč a jejich životnost se pohybuje přibližně 2000 – 8000 litrů vody. Nevýhodou těchto filtrů je vysoká poruchovost a křehkost filtrační vložky, která může snadno prasknout. Další nevýhoda keramických filtrů je množení mikroorganismů uvnitř filtru. Filtry je potřeba často kontrolovat a měnit, aby nebylo nutné přefiltrovanou vodu ošetřovat chemicky [31].

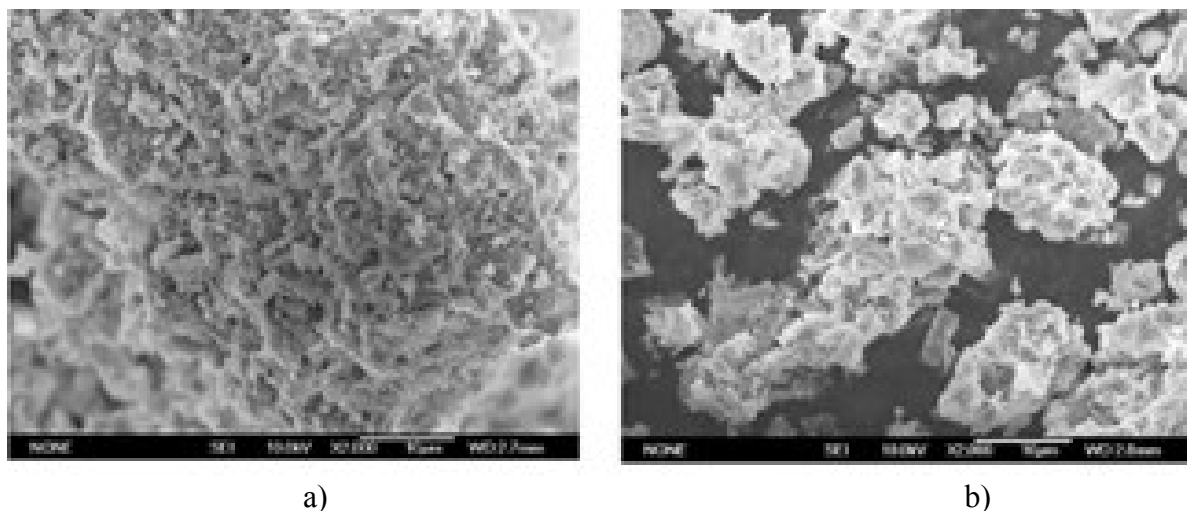
Keramické vodní filtry (dále jen CWFs – ang. *Ceramic water filters*) mohou být impregnované nanočásticemi stříbra. Tyto filtry jsou vyráběny lisováním směsi jílových materiálů pomocí filtračního lisu, poté dojde k vysušení na vzduchu. Takto upravená směs je obohacena o malé částice potravin (rýže, mouka, rýžové slupky, atd.), aby byla zajištěna pórovitost materiálu. Následně je směs tepelně zpracována, ochlazená a impregnovaná nanočásticemi stříbra. Stříbro působí antibakteriálně, tudíž takto vyrobené filtry zabíjejí bakterie a zlepšují kvalitu vody [33].

Fluoridové filtry

Fluorid je toxická látka, která se vyskytuje např. v pitné vodě. Vysoký obsah fluoridu ve vodě může způsobovat závažná onemocnění organismů. Z tohoto důvodu je nutné fluorid z vody odstraňovat. Absorpce se využívá jako metoda, která odstraňuje fluorid z vody, jelikož má nízké počáteční náklady, je flexibilní a má jednoduchou konstrukci a údržbu [34].

Mezi hlavní složky pro adsorpci fluoridu patří aktivní oxid hlinitý a vápenec, jelikož je levný a lehce dostupný. Keramické adsorbenty mají kulovitý útvar s vysokou účinností a dostatečnou mechanickou pevností. Tyto keramické adsorbenty mohou být vyrobeny z bahna Kanuma, zeolitu, škrobu a $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Bláto Kanuma se vysušuje, smíchá se zeolitem, škrobem a $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ke směsi je přidávána čistá voda a směs se následně kalcinuje [34].

Ze studie morfologie povrchu keramického filtru/materiálu byla zjištěna velmi porézní textura (obr. 11a). Na základě realizace průtokového testu, kdy přes keramický filtr protékal roztok fluoridu po dobu 48 hodin, bylo zjištěno, že dříve kompaktní části keramického materiálu byly rozděleny na menší krystaly (obr. 11b). Dále charakterizace keramického adsorbentu ukázala, že velké procento pórů (17,86%) bylo do 6nm, čímž se tato keramika řadí mezi mezoporézní materiály [34].



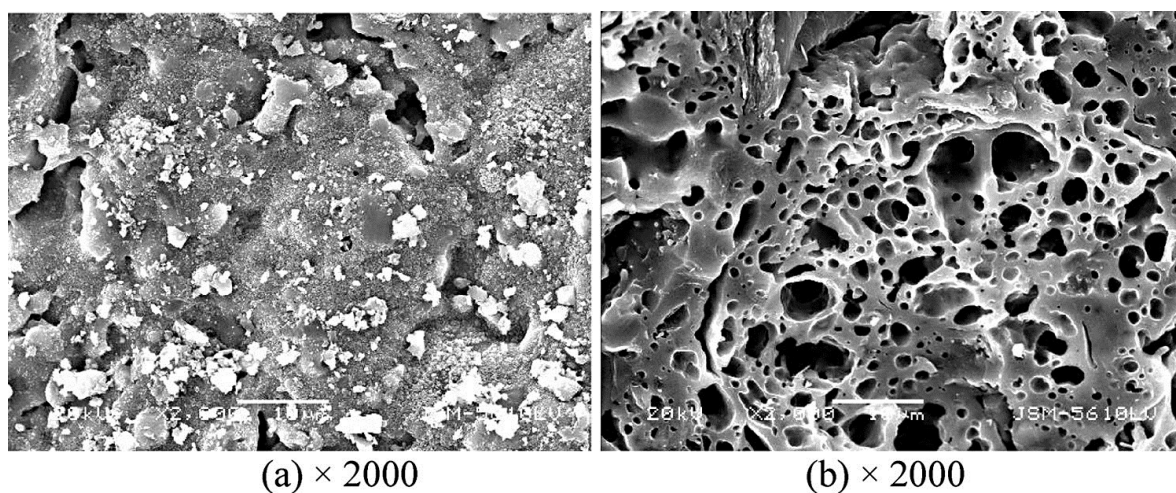
Obr. 11: SEM snímek keramického filtru: a) kompaktní struktura, b) krystalová struktura po průtokovém testu [34].

Fosforové filtry s nanovrstvou TiO_2

Fosfor může výrazně přispět k nadměrné eutrofizaci ve vodním prostředí. Při eutrofizaci dochází k obohacování vody o živiny. Pokud dochází k nadměrnému obohacování vody fosforem, tak dochází k zpomalení růstu fytoplanktonu a je zpomalena obnova jezerního ekosystému. Pro obnovu jezer a růst fytoplanktonu je nutné, aby se snížila koncentrace fosforu v sedimentech z povrchových vod. Za účelem snížení fosforu ve vodách, byly vyvinuté různé strategie, jako je bagrování sedimentu a jeho následné pročištění, dále upouštění hluboké vody, ekologická obnova, precipitace fosforu chemickými metodami, atd.

Mezi účinné metody filtrace fosforu patří fyzikální in situ metoda adsorpce, která zahrnuje umístění vrstvy adsorbentu na rozhraní sedimentu a vody, tím se vytvoří vrstva, která zmírňuje únik fosforu ze sedimentu do vody. Adsorpční vrstva v [35] byla složena z tenké vrstvy oxidu titaničitého a porézního keramického filtračního média (*zkrat.:* PKFM) s velkou pórovitostí. Keramické médium (obr. 12) obohaceno o SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Takto vytvořený materiál má velkou pórovitost a je odolný vůči korozi, chemicky stabilní a má velký specifický povrch. Keramické médium bylo pokryto TiO_2 , který má velmi nízkou toxicitu, proto jeho použití není škodlivé pro životní prostředí.

Bylo zjištěno, že při optimálních podmínkách (teplota 30°C , pH 2) byl obsah fosforu v sedimentu snížen o 44% [35].



Obr. 12: – SEM snímek keramického média s TiO_2 : a) povrch, b) průřez [35].

Jak bylo uvedeno výše, rovněž adsorpční využití představuje významnou úlohu pro využití keramických materiálů. Toto využití je významným krokem nejenom v technologické aplikační sféře, ale rovněž v biologické.

Krevní proteiny patří mezi nejdůležitější faktory pro přijetí umělých implantátů. Po vložení implantátu do těla, dochází k okamžitému vstřebávání proteinů biomateriálem, ze kterého je implantát vyroben. Adsorpce proteinů závisí především na fyzikálně chemických vlastnostech materiálu náhrady. V posledních letech bylo testováno mnoho materiálů pro potenciální bioimplantáty. Mezi jedny z nejvhodnějších materiálů se jeví keramika a především oxid hlinitý, oxid zirkoničitý a hydroxyapatit. Oxid hlinitý a oxid zirkoničitý jsou látky, které jsou biologicky inertní, mají vysokou mechanickou pevnost, vynikající odolnost vůči korozi a opotřebení a především dobrou biokompatibilitu. Z těchto

důvodů jsou často využívány v místech s vysokým zatížením, jako jsou kyčle nebo čelist. Hydroxyapatit je velmi bioaktivní mnohdy nanostrukturovaný materiál s dobrou biokompatibilitou, ale jeho využití je omezeno na malé implantáty, které výrazně nejsou mechanicky zatíženy [36].

V minulosti bylo provedeno mnoho pokusů, které zkoumaly vliv adsorpce krevních bílkovin na umělé implantáty. Většina těchto studií se zabývala adsorpcí jediného druhu (mono) proteinu biomateriálem. Pro analýzu komplexních proteinů, je nutné použít techniky s vysokým rozlišením, jako je například dvourozměrná polyakrylamidová gelová elektroforéza, která umožňuje detekci 1500 různých složek. Společně s chromatografickými systémy, poskytuje výkonný nástroj pro sledování dynamické adsorpce jednotlivých proteinů [36].

V současnosti se hledá nejkompexnější keramický materiál, který by disponoval vysokou adsorpcí a vazebnou kapacitou jednotlivých plazmatických proteinů na oxid hlinitý, oxid zirkoničitý a hydroxyapatit. Keramické materiály jsou mezi sebou navzájem porovnávány z hlediska adsorpce z komplexní biologické kapaliny (jodacetamid, glycerol, přenosové médium, imunoglobulin, sérum albumin, močovina, atd.) [36].

Bylo zjištěno, že i přes fyzikálně chemický rozdíl mezi hydroxyapatitem, oxidem hlinitým a oxidem zirkoničitým, byly výsledky zhruba podobné v případě adsorpce plazmatických bílkovin. Keramické biomateriály byly částečně pokryty proteiny, ale vazebná kapacita byla nízká. Lze konstatovat, že fyzikálně chemické vlastnosti velmi ovlivňují interakce mezi studovanou keramikou a tělním systémem, ale nejsou podstatné pro vazebnost a adsorpci bílkovin [36].

2. Cíl diplomové práce

Předmětem diplomové práce je příprava modifikovaných částic cordieritové keramiky. Cílem diplomové práce je sledování a charakterizace strukturních, fázových a povrchových vlastností částic cordieritové keramiky modifikovaných kovovými plnivy na bázi ZnO, CuO a CoO. V rámci práce jsou cíleně charakterizovány sorpční vlastnosti modifikovaných částic cordieritové keramiky s cílem nalezení širšího spektra praktického využití. Diplomová práce je tvořena třemi základními částmi, které jsou dále členěny.

První část diplomové práce je věnovaná teoretické práci/literární rešerši na téma: historické a současné využití keramiky a cordieritové keramiky, funkční plniva keramických materiálů, sorpční a adsorpční chování keramických materiálů.

Druhá experimentální část diplomové práce se věnuje přípravě modifikovaných částic cordieritové keramiky a následně strukturní, fázovou a povrchovou charakteristikou. Pro charakterizaci modifikovaných částic cordieritové keramiky byly využity metody skenovací elektronové mikroskopie, rentgenová difrakční analýza, analýza distribuce velikosti částic a specifického povrchu částic. Pro specifikaci sorpčních vlastností byla využita ultrafialová-viditelná spektroskopie.

V závěrečné části jsou shrnuty a vyhodnoceny výsledky diplomové práce.

3. Experimentální část

Experimentální část diplomové práce byla řešena v laboratořích Centra nanotechnologií, VŠB – TU Ostrava.

3.1 Příprava cordieritové keramiky

Základní směs cordieritové keramiky byla připravena ze směsi jílových minerálů/materiálů: mastku, kaolinitu, vermikulitu a oxidu hlinitého (Al_2O_3). Vstupní velikost těchto materiálů byla tvořena podsítnou frakcí $<40\text{ }\mu\text{m}$. Základní směsi byly jednotlivě naváženy podle tabulky č. 1. (tab. č. 1) a následně k nim byly přimíchány různé hmotnostní obsahy kovových funkčních plniv (tab. č. 1). Jednotlivá navažování byla prováděna na analytických vahách s přesností na dvě desetinná místa.

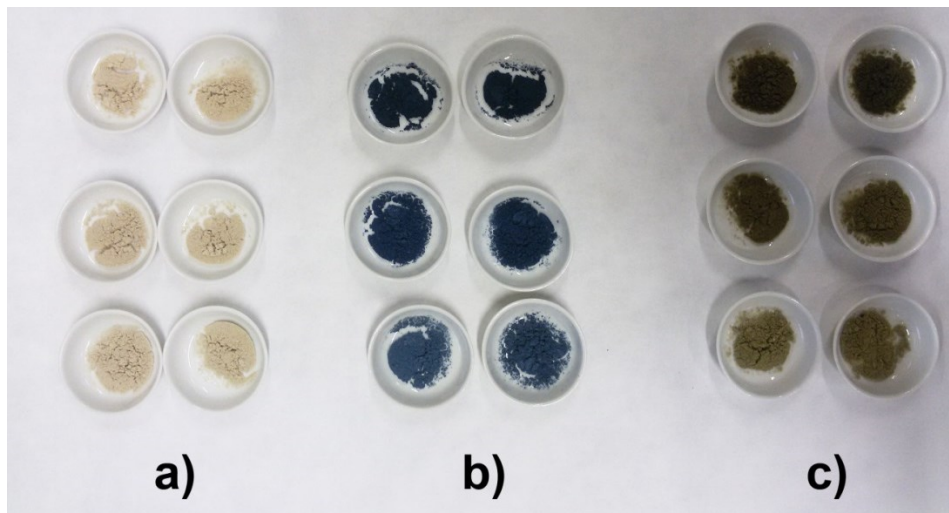
Jako funkční plniva byly zvoleny komerčně dostupné oxidy kovů (fa Alrich): ZnO, CuO a CoO. Vstupní velikost částic funkčních plniv byla $<30\text{ }\mu\text{m}$ o čistotě 99,98%.

Připravené experimentální vzorky byly následně označeny podle vzorce: C - číselný hmotnostní obsah funkčního plniva – zkratka použitého funkčního plniva, např.: C1,5 ZnO.

Tab. č. 1.: Zastoupení jílových minerálů a funkčních plniv:

Označení vzorku	Obsah minerálů v částicích cordieritové keramiky				Typ plniva		
	Mastek	Kaolinit	Vermikulit	Al_2O_3	ZnO	CuO	CoO
	[hm.%]				[hm.%]		
C	30	45	12	13			
C1,5 ZnO	30	45	12	13	1,5		
C2,5 ZnO					2,5		
C3,5 ZnO					3,5		
C5,5 ZnO					5,5		
C1,5 CuO	30	45	12	13		1,5	
C2,5 CuO						2,5	
C3,5 CuO						3,5	
C5,5 CuO						5,5	
C1,5 CoO	30	45	12	13			1,5
C2,5 CoO							2,5
C3,5 CoO							3,5
C5,5 CoO							5,5

Směsi byly homogenizovány pomocí kulového mlýna po dobu 15 minut v achátové mlecí nádobě s třemi achátovými kuličkami. Směsi byly následně 1,5 hod. kalcinovány v muflové peci a po tepelném výpalu (obr. 13) opět pomlety v kulovém mlýnu po dobu 15 minut s třemi achátovými kuličkami.



Obr. 13: Fotosnímek tepelně zpracovaných směsí částic cordieritové keramiky s plnivem: a) ZnO, b) CoO, c) CuO.

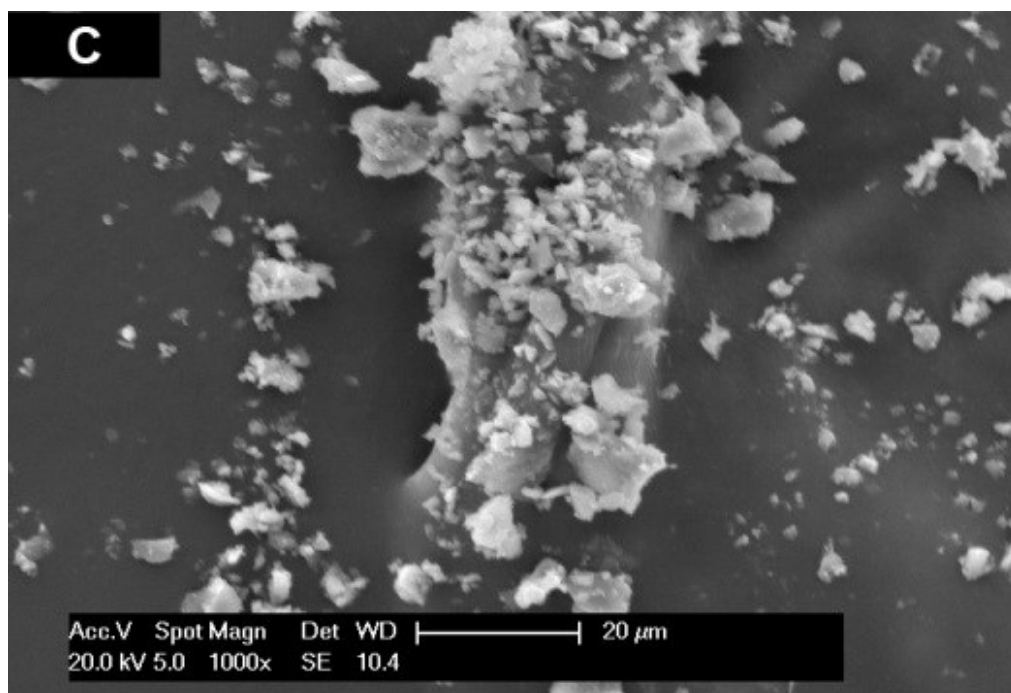
V průběhu kalcinačního procesu docházelo k barevným změnám jednotlivých vzorků částic cordieritové keramiky modifikované kovovými plnivem. Barevná změna byla nejzřetelnější u vzorků, které byly modifikovány CoO (obr. 13b). U této sady vzorků došlo k modrému zbarvení, které bylo tmavší s narůstajícím procentuálním obsahem plniva. Druhá zaznamenaná změna byla u sady vzorků s CuO plnivem (Obr. 13c), kdy docházelo k béžovému zbarvení a se zvyšujícím se obsahem plniva docházelo k hnědozelenému zbarvení. Nejmenší barevná změna proběhla u sady vzorků s ZnO plnivem. Částice byly bílého až béžového zbarvení, které bylo pro všechny vzorky dané sady obdobné.

3.2 Charakterizace vzorků cordieritové keramiky

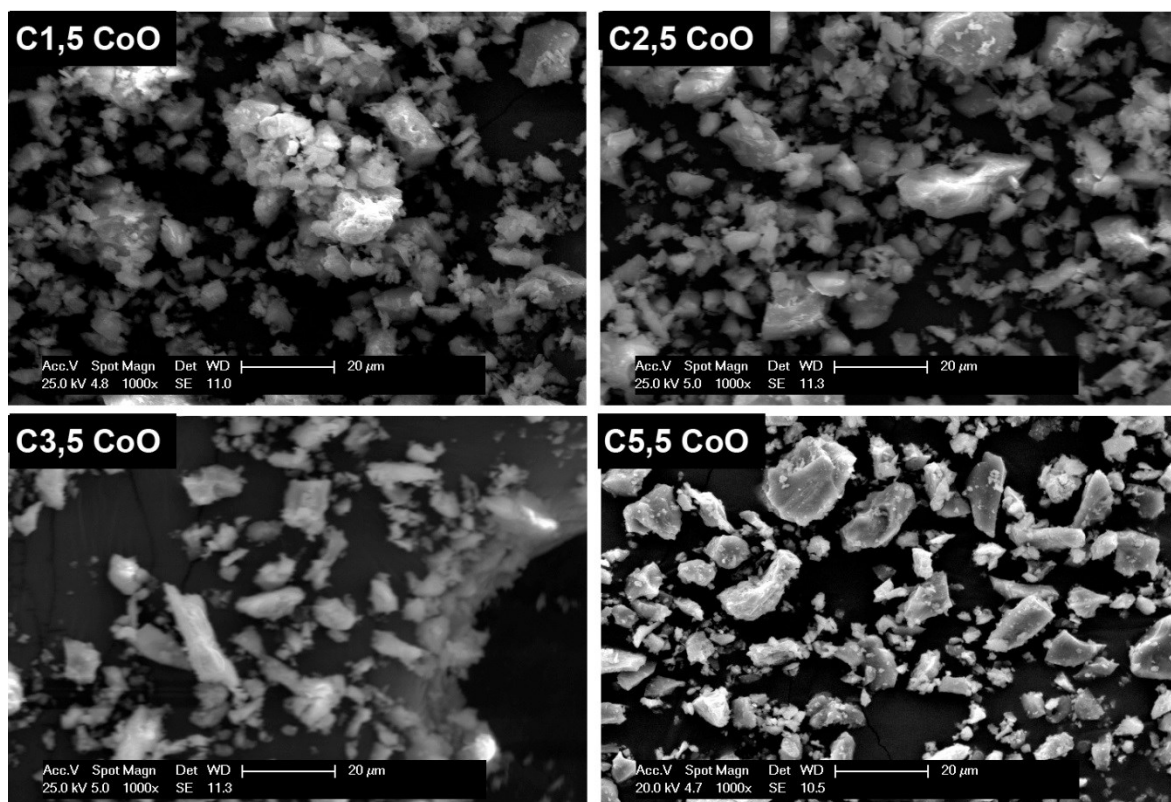
Pro charakterizaci částic cordieritové keramiky byly, ve spojitost se zadáním práce, využity metody skenovací elektronové mikroskopie, rentgenové difrakční analýzy, částice byly podrobeny analýze velikosti částic a analýze měrného specifického povrchu a velikosti pórů.

3.2.1. Skenovací elektronová mikroskopie

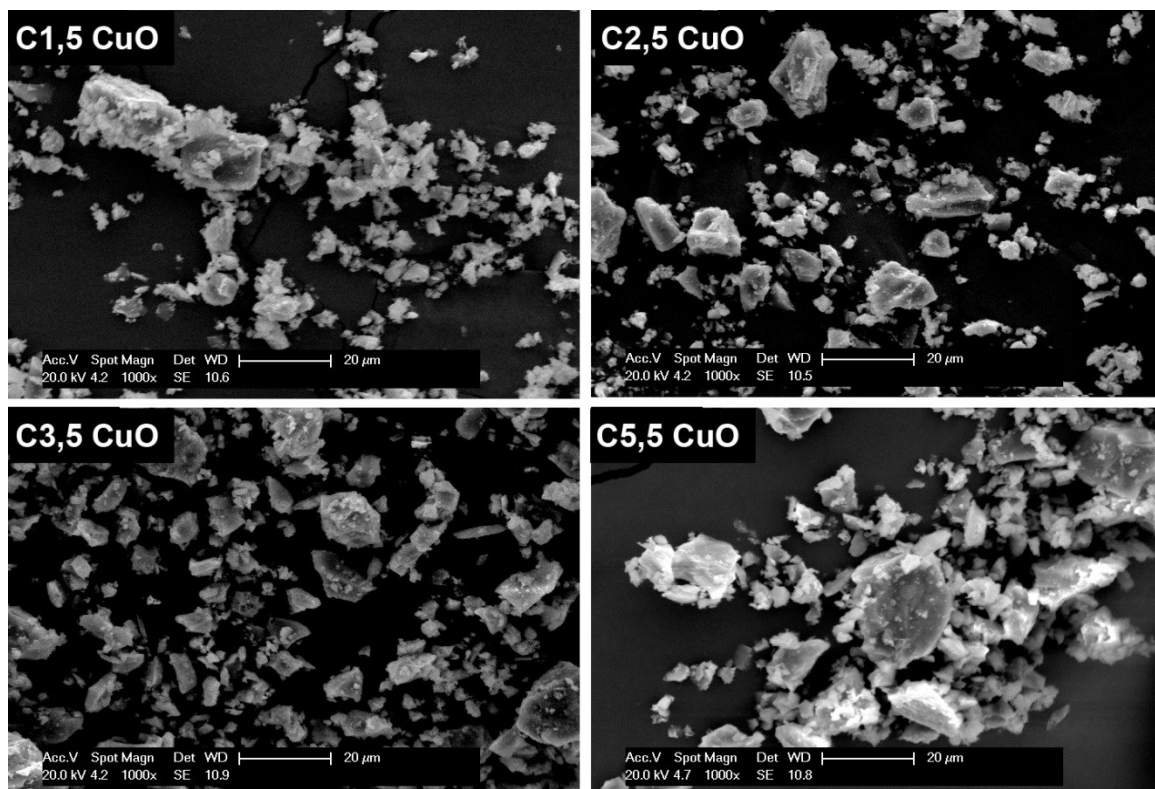
Nemodifikované částice cordieritové keramiky a směsi cordieritové keramiky s funkčními kovovými plnivy byly podrobeny charakterizaci pomocí skenovací elektronové mikroskopie (zkr. *SEM*). Jednotlivé vzorky byly nanесeny na terčík potažený oboustrannou uhlíkatou lepicí páskou. Cordieritová keramika je nevodivý materiál, z tohoto důvodu musely být vzorky naprášeny v naprašovačce (značka *Polaron Range SC 7640*). Vzorky byly 2x naprášeny směsí zlata a paladia. Takto upravené vzorky částic cordieritových keramik byly umístěny do komory skenovacího elektronového mikroskopu (*Phillips XL series XL*), odvákuovány a charakterizovány v režimu sekundárních elektronů (SE). Snímky byly pořízeny s velikostním zvětšením 1000x a 3500x, kdy při zvětšení 3500x docházelo k značnému nabíjení (světélkování) vzorků a pořízené snímky mají menší vypovídající hodnotu. Jednotlivé snímky zvětšené 1000x jsou zobrazeny na obr. 14 – 17.



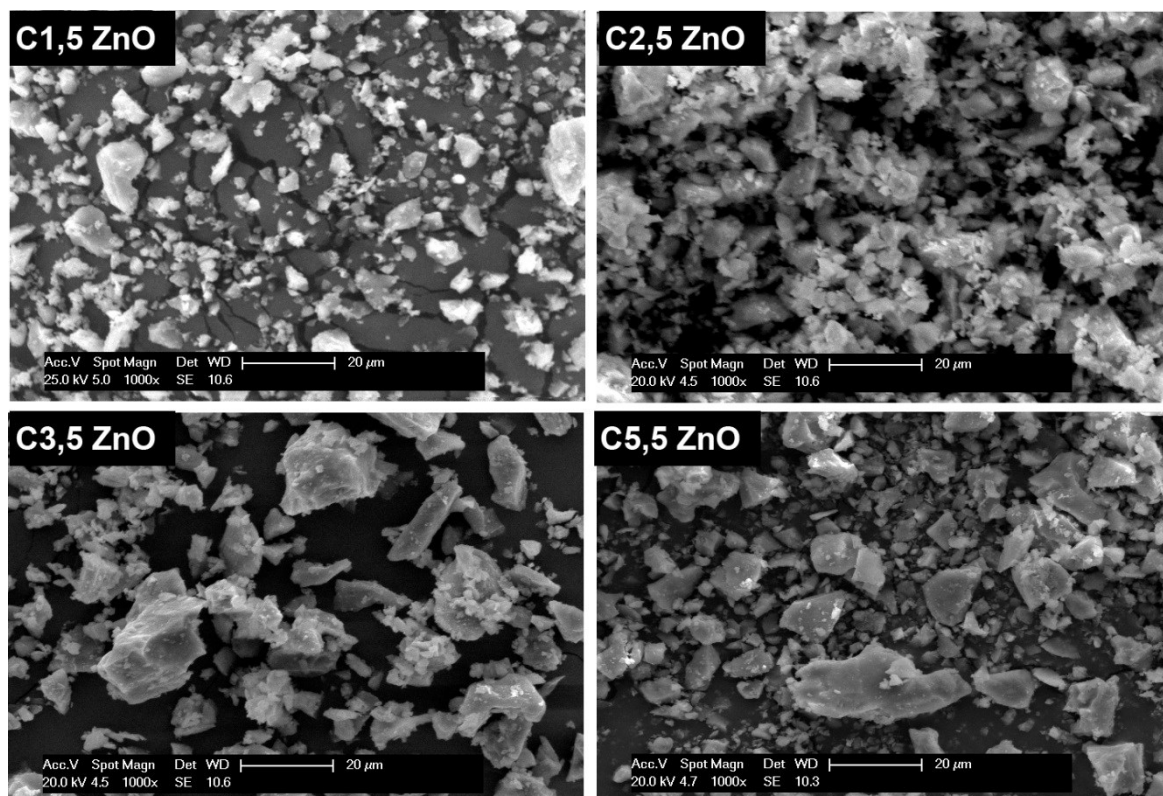
Obr. 14: SEM snímky částic základní cordieritové keramiky.



Obr. 15: SEM snímky částic cordieritové keramiky modifikované oxidem kobaltnatým: C1,5 CoO, C2,5 CoO, C3,5 CoO a C5,5 CoO.



Obr. 16: SEM snímky částic cordieritové keramiky modifikované oxidem měďnatým: C1,5 CuO, C2,5 CuO, C3,5 CuO a C5,5 CuO.



Obr. 17: SEM snímky částic cordieritové keramiky modifikované oxidem zinečnatým: C1,5 ZnO, C2,5 ZnO, C3,5 ZnO a C5,5 ZnO.

Strukturní analýza skenovací elektronovou mikroskopií ukázala, že částice nemodifikované cordieritové keramiky jsou tvořené ostrohrannými nepravidelnými tvary různých velikostí.

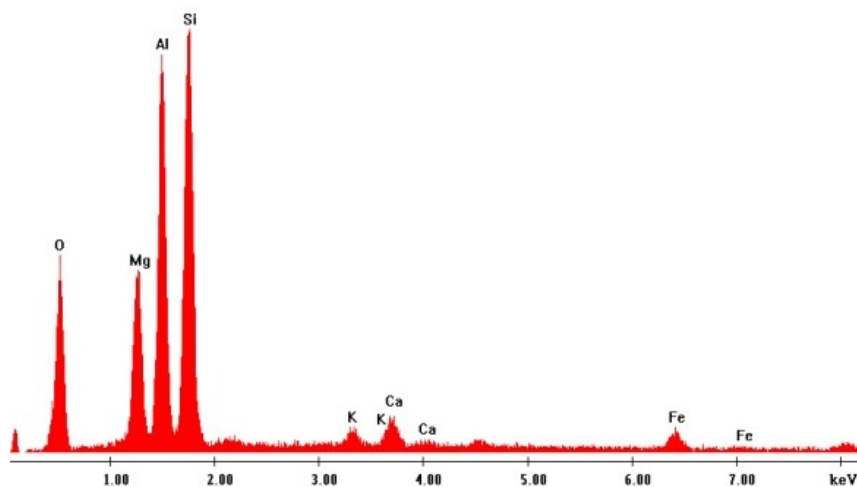
Modifikací funkčními plnivy CoO a CuO 1,5 hm. % dochází k tvorbě nestabilních shluků částic. Se vzrůstajícím obsahem funkčních plniv vykazují částice výrazně ostrohrannější charakter a to hlavně u vzorků C5,5 CoO a C2,5 CuO.

Částice modifikované ZnO vytváří stabilní shluky v případě modifikace 2,5 hm. % (C2,5 ZnO). U vzorků C1,5 ZnO a C2,5 ZnO není prokázán tak výrazný ostrohranný charakter jako u ostatních plniv. Částice C5,5 ZnO jsou velikostně nejméně homogenní.

3.2.2. Prvková analýza EDAX

Částice cordieritové keramiky modifikované kovovými plnivy byly podrobeny prvkové analýze. Při charakterizaci skenovacím elektronovým mikroskopem byl použit detektor rentgenového záření EDAX, který umožňuje prvkovou analýzu zkoumaných vzorků. Při této analýze dochází k dopadu elektronů na povrch vzorku a následně se

detekuje rentgenové záření, které je charakteristické pro každý prvek. RTG záření je následně porovnáno se záznamy v databázi knihovny a dojde k určení chemického složení.



Obr. 18: Záznam prvkové analýzy částic nemodifikované cordieritové keramiky.

Při analýze bylo zjištěno, že všechny vzorky částic obsahují prvky charakteristické pro cordieritovou keramiku (obr. 18), tj Mg, Al, Si, K, Ca a Fe. Jejich procentuální zastoupení je uvedeno v tab. 2. Je patrné, že jejich průměrné hodnoty se v průběhu modifikace funkčními plnivy výrazně nezměnilo.

Experimentální vzorky modifikovaných částic cordieritové keramiky, obsahovaly po tepelném zpracování stejné zastoupení prvků jako nemodifikované částice cordieritové keramiky.

Z tab. č. 2 je patrné, že u modifikovaných částic cordieritové keramiky došlo ke snížení obsahu Mg a Al. Lze předpokládat, že tyto dvě chemické sloučeniny se při kalcinačním procesu účastnily chemických reakcí a došlo k jejich spotřebě. Dále bylo zaznamenáno zvýšení obsahu u prvků Si, Ca a Fe u vzorků modifikovaných částic cordieritové keramiky.

Prvková analýza modifikovaných částic cordieritové keramiky potvrdila narůstající obsah jednotlivých plniv v původním vzorku cordieritové keramiky. Tab. č. 2 ukazuje, že obsah plniv vzrůstal u všech kovových plniv shodně (nejmenší obsah měly vzorky s označením C 1,5 a nejvyšší zastoupení kokových prvků bylo u vzorků C 5,5). Tuto skutečnost lze přiřadit k pravděpodobné nepřesnosti měření, jelikož vstupní hmotnostní obsahy byly navažovány s přesností na dvě desetinná místa. Z tohoto důvodu lze tyto analýzy považovat za orientační.

Tab. č. 2.: Prvková analýzy částic cordieritové keramiky:

Vzorek	Prvek								
	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Co
	[hm%]								
C	8,29	22,21	25,35	0,73	0,94	1,69			
C 1,5 CuO	7,47	19,75	27,89	1,03	1,28	1,82	1,95		
C 2,5 CuO	7,76	19,60	27,36	0,86	1,16	1,72	3,66		
C 3,5 CuO	7,70	19,00	24,81	1,19	1,49	2,80	5,97		
C 5,5 CuO	8,22	19,50	24,76	0,81	1,23	1,60	6,96		
C 1,5 ZnO	7,81	20,22	28,45	0,95	1,34	2,04		2,18	
C 2,5 ZnO	8,54	20,67	26,73	0,91	1,09	1,98		2,75	
C 3,5 ZnO	7,64	19,87	24,88	1,27	1,40	2,48		5,64	
C 5,5 ZnO	7,61	19,57	25,02	0,87	1,24	1,51		6,65	
C 1,5 CoO	7,64	20,65	27,20	0,96	1,21	1,55			1,40
C 2,5 CoO	7,64	20,16	24,98	0,78	1,15	1,53			2,40
C 3,5 CoO	7,89	19,53	25,95	1,10	1,37	2,24			4,56
C 5,5 CoO	7,79	19,49	25,23	1,11	1,29	2,12			7,50

3.2.3. Charakterizace rtg. difraktometrem

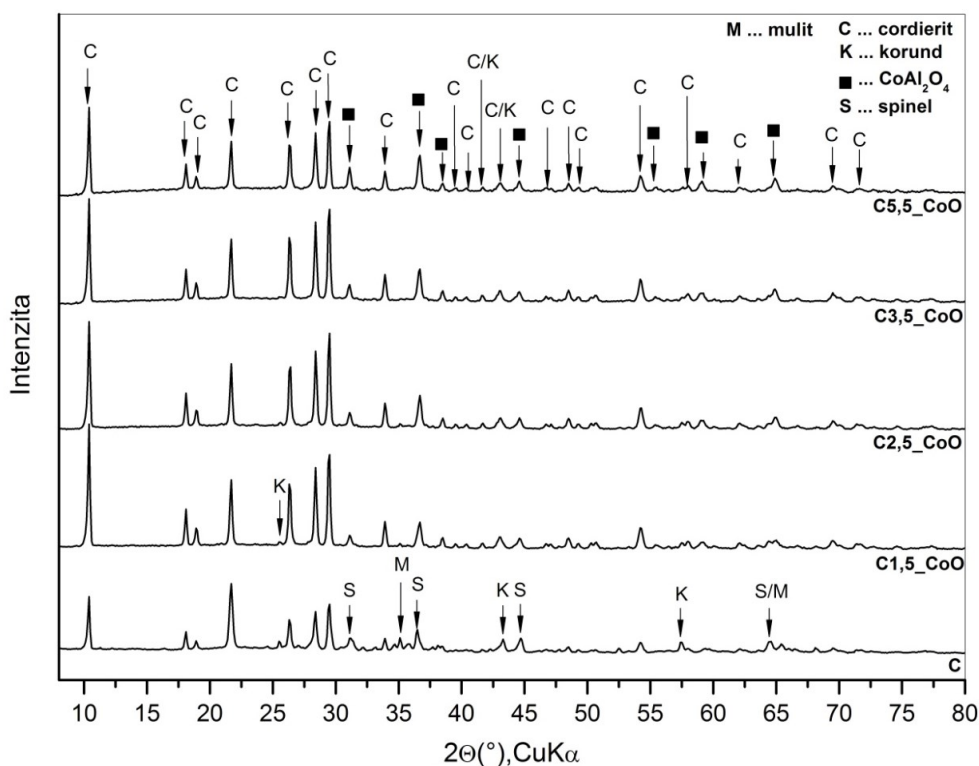
Rentgenová difrakční analýza (XRD) patří mezi standardní analytické metody pevných látek. Zabývá se interakcemi krystalických práškových vzorků s rentgenovým zářením. Poskytuje kvantitativní i kvalitativní informace o fázovém složení vzorku a krystalové struktuře látek. Dále umožňuje určit polohy atomů, vazebné délky a úhly v krystalové mřížce.

Rentgenová difrakční analýza (RTG) připravených vzorků byla provedena na rentgenovém difraktometru Rigaku Ultima IV (Japonsko) v Bragg-Brentanově uspořádání se scintilačním detektorem. Přístroj využívá jako zdroj záření měděnou lampu CuK α ($\lambda = 0,154$ nm). RTG difrakční záznamy byly pořízeny za konstantních podmínek napětí 40 kV a proudu 40 mA po dobu 1500 s. Grafické zpracování RTG difrakčních záznamů bylo provedeno pomocí programu OriginPro8.

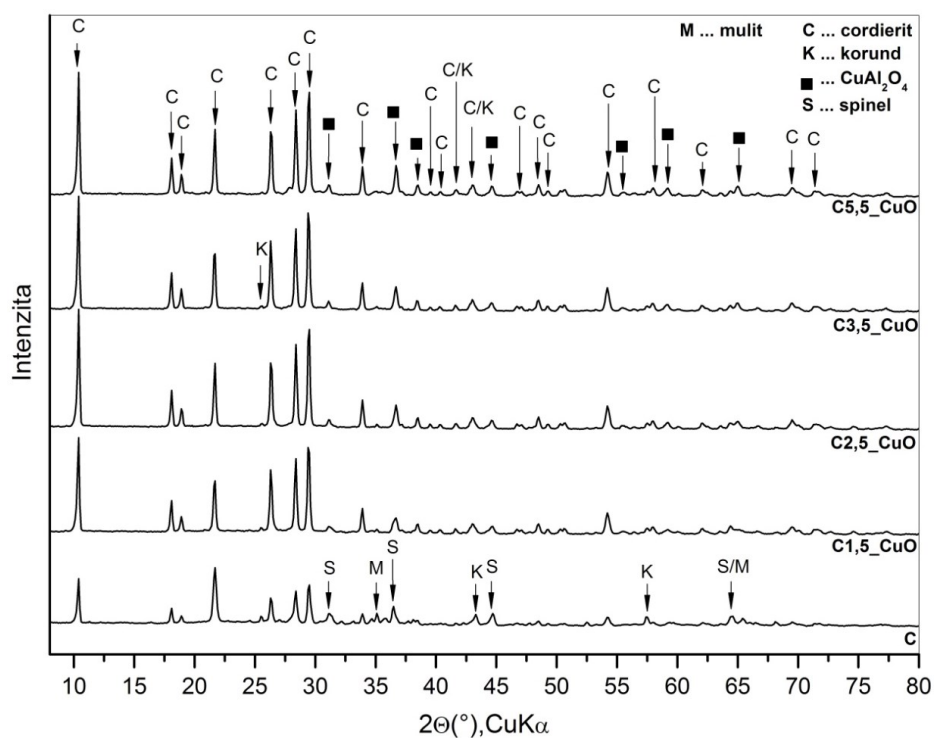
Pomocí RTG difrakční analýzy byla u všech připravených keramických vzorků potvrzena přítomnost α -cordieritu (C) s intenzivními reflexemi při úhlech $2\theta = 10,44^\circ$ ($d = 0,847$ nm), $18,12^\circ$ ($d = 0,489$ nm), $18,94^\circ$ ($d = 0,468$ nm), $21,67^\circ$ ($d = 0,410$ nm), $26,34^\circ$ ($d = 0,338$ nm), $28,43^\circ$ ($d = 0,314$ nm); $29,46^\circ$ ($d = 0,303$ nm); $33,93^\circ$ ($d = 0,264$ nm) a $54,26^\circ$ ($d = 0,169$ nm). Ve všech keramických vzorcích byl identifikován korund (K; Al₂O₃) jako minoritní fáze.

Na RTG difrakčním záznamu čisté cordieritové keramiky (označení C) bez přídavků oxidů ZnO, CuO či CoO byl kromě cordieritu (C) a korundu (K), identifikován spinel (S) při $2\theta = 31,11^\circ$ ($d = 0,287$ nm), $36,55^\circ$ ($d = 0,246$ nm), $44,69^\circ$ ($d = 0,203$ nm) a dále při $2\theta = 64,45^\circ$ ($d = 0,144$ nm), kde došlo k překryvu reflexí spinelu a korundu (označení K/S) a malého množství mullit (M) při $2\theta = 35,08^\circ$ ($d = 0,256$ nm). Intenzita těchto difrakčních reflexí je však nízká a lze jejich přítomnost považovat za minoritní.

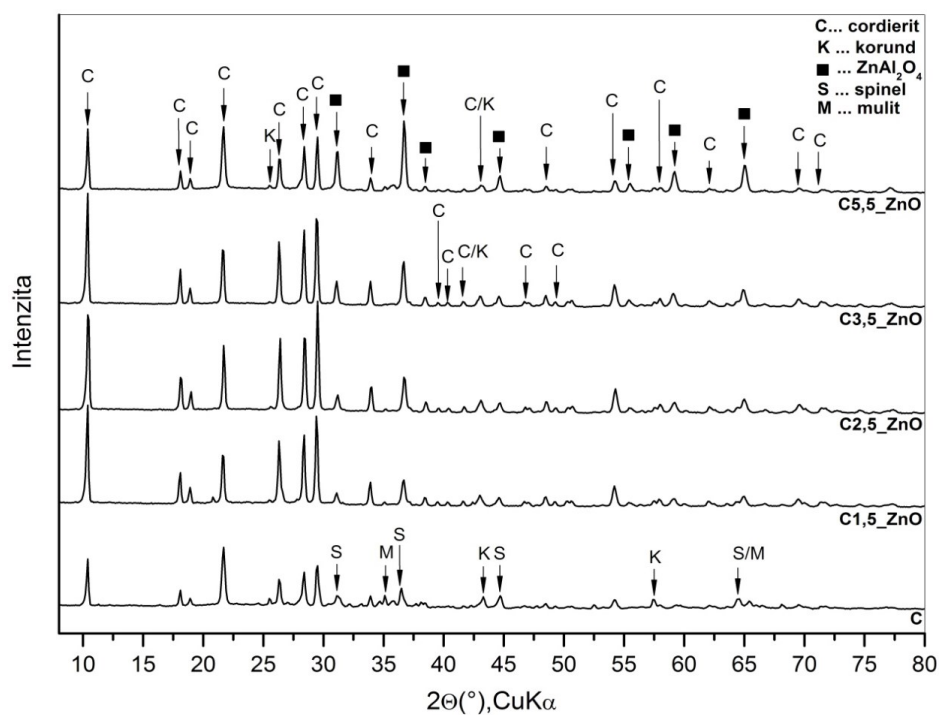
Při použití funkčních plniv ZnO v prekeramických směsích došlo ve vzorcích po tepelném zpracování/kalcinaci na teplotu 1300°C (C1,5_ZnO; C2,5_ZnO; C3,5_ZnO a C5,5_ZnO) ke vzniku ZnAl_2O_4 (označení: ■), jak je možné vidět na RTG difrakčních záznamech (obr. 19-21). Reflexe při úhlech $2\theta = 31,07^\circ$ ($d = 0,288$ nm), $36,67^\circ$ ($d = 0,245$ nm), $44,53^\circ$ ($d = 0,203$ nm), $38,47^\circ$ ($d = 0,234$ nm); $55,43^\circ$ ($d = 0,166$ nm); $59,17^\circ$ ($d = 0,156$ nm) a $64,92^\circ$ ($d = 0,144$ nm). To lze pozorovat i při použití funkčních plniv oxidů CoO a CuO v prekeramických směsích, kdy došlo ke vzniku CoAl_2O_4 a CuAl_2O_4 ve vypálených vzorcích cordieritových keramik. Z difrakčních záznamů lze konstatovat, že se vzrůstajícím hmotnostním obsahem funkčních plniv roste intenzita difrakčních reflexních reflexí.



Obr. 19: Difrakční záznam modifikovaných částic cordieritové keramiky: C1,5_CoO, C2,5_CoO, C3,5_CoO, C5,5_CoO.



Obr. 20: Difrakční záznam modifikovaných částic cordieritové keramiky: C1,5_CuO, C2,5_CuO, C3,5_CuO, C5,5_CuO.



Obr. 21: Difrakční záznam modifikovaných částic cordieritové keramiky: C1,5_ZnO, C2,5_ZnO, C3,5_ZnO, C5,5_ZnO

3.2.4. Charakterizace velikosti částic

Experimentální vzorky částic cordieritové keramiky byly podrobeny charakterizaci pomocí analýz velikosti částic. K charakterizaci byl využit přístroj Horiba LA-950, který pracuje na principu laserové difrakce. Laserová difrakce se řadí mezi nejvyužívanější metody charakterizace velikosti částic, jelikož přístroje současné doby jsou velmi flexibilní a rychlé. Laserová difrakce je metoda, při které dochází k osvětlení velkého počtu částic a jejich difrakční obraz je snímán fotodetektorem.

Pro charakterizaci velikosti částic byly srovnávány základní průměrné hodnoty velikosti částic, k čemuž byly využity hodnoty d_{50} , d_{43} , d_m a span. Hodnoty jsou doplněny o velikost standartní odchylky. Jednotlivé hodnoty jsou uvedeny v tab.č. 3.

Z tab. č. 3 je patrné, že geometrický průměr modifikovaných částic cordieritové keramiky se zvětšoval oproti nemodifikovaným částicím cordieritové keramiky. Dále výsledky prokázaly, že geometrický průměr částic je většinou ovlivněn zvyšujícím se obsahem funkčního plniva.

U sady vzorků částic cordieritové keramiky, které obsahovaly ZnO, docházelo k velmi mírnému nárůstu velikosti částic (d_{50} , d_{43}) se zvyšujícím se obsahem plniva. Největší nárůst velikosti byl zaznamenán u vzorku C3,5 ZnO, který obsahoval částice větší o 14% oproti nemodifikovaným částicím vzorku C. Lze předpokládat, že kovové plnivo ZnO ovlivňuje výrazně velikost částic cordieritové keramiky.

Tab. č. 3.: Výsledky analýz velikosti částic:

Vzorek	d_{50}	d_{43}	d_m	standartní odchylka	span
	medián	střední velikost	geometrický průměr		
	[μm]				
C	3,77	3,70	2,61	2,20	1,58
C1,5 ZnO	3,40	3,48	2,81	1,75	1,29
C2,5 ZnO	3,80	3,07	2,59	1,31	1,06
C3,5 ZnO	3,64	3,64	2,98	1,68	1,15
C5,5 ZnO	3,00	3,86	2,87	1,83	1,63
C1,5 CuO	2,36	2,36	1,97	1,08	1,19
C2,5 CuO	2,60	2,61	2,22	1,15	1,12
C3,5 CuO	2,96	2,97	2,62	1,14	0,94
C5,5 CuO	4,08	4,28	3,64	2,18	1,23
C1,5 CoO	2,77	2,75	2,23	1,33	1,29
C2,5 CoO	2,77	2,72	2,17	1,29	1,31
C3,5 CoO	2,90	2,88	2,43	1,23	1,05
C5,5 CoO	3,10	3,09	2,68	1,32	1,10

Analýza sady směsí částic cordieritové keramiky modifikované CuO, ukázala u vzorků C1,5, C2,5 a C3,5 stejnoměrný nárůst velikosti částic se zvyšujícím se obsahem plniva. Při srovnání modifikovaných částic cordieritové keramiky s nemodifikovanými částicemi je zřejmé, že vzorky s plnivem CuO mají v případě vzorků C1,5 CuO a C2,5 CuO menší geometrický rozměr částic, než původní nemodifikovaný vzorek C. Vzorek C3,5 CuO obsahoval podobně velké částice jako původní nemodifikovaný vzorek C. Poslední vzorek C5,5 CuO obsahoval částice výrazně větší oproti původnímu vzorku C. Největší nárůst velikosti byl zaznamenán u vzorku C5,5 CuO, který obsahoval částice větší o 39% oproti nemodifikovaným částicím vzorku C. Lze předpokládat, že kovové plnivo CuO ovlivňuje velikost částic pouze ve větším zastoupení plniva v původním nemodifikovaném vzorku C. Při menším obsahu plniva nedochází k výrazným změnám velikostí částic.

U poslední sady směsí částic cordieritové keramiky, která byla modifikovaná CoO analýza ukázala, že hodnoty (tab. č. 3) velikosti částic výrazně nenarůstají a jsou přibližně stejně velké. Při srovnání s původním nemodifikovaným vzorkem C. lze vypožorovat, že částice jsou menší, než u vzorku C. Výjimkou jsou částice modifikovaného vzorku C5,5 CoO, které jsou o trochu větší, než u původního vzorku C. Největší nárůst velikosti byl

zaznamenán u vzorku C5,5 CoO, který obsahoval částice větší o 3% oproti nemodifikovaným částicím vzorku C. Lze předpokládat, že kovové plnivo CoO nemá výrazný vliv na velikost částic.

3.2.5. Analýza specifického měrného povrchu a pórovitosti

Analýza specifického měrného povrchu (zkr.: SSA) se využívá především v materiálovém inženýrství. Materiály, jako jsou jílové minerály anebo keramika představují materiály s nejširším spektrem pórů uvnitř struktury. Hodnota specifického měrného povrchu je stanovována jako podíl dané plochy materiálu/částice, která obsahuje póry anebo vady, dělený hmotností částice. Měrný specifický povrch může napovědět o vlastnostech a reaktivitě daného materiálu. Existují tři základní druhy měření měrného specifického povrchu: výpočet z distribuce velikosti částic, absorpcí BET izotermy a propustností plynu.

Analýzy byly prováděny na vybraných reprezentativních vzorcích částic cordieritové keramiky s označením C1,5 CoO, C5,5 CoO, C1,5 CuO, C5,5 CuO, C1,5 ZnO, C5,5 ZnO. Měření probíhalo v texturní laboratoři Katedry chemie VŠB a na přístroji Sorptomatic 1990, firma Thermo Finnigan Italy. Jednotlivé výsledky měření jsou uvedeny v tab. č. 4 a to vždy s přesností na tři desetinná místa.

SSA analýza ukázala, u sady vzorků částic cordieritové keramiky modifikované ZnO, že vzorek s menším obsahem plniva (C1,5 ZnO) měl přibližně 5x větší měrný specifický povrch, než vzorek s větším obsahem plniva (C5,5 ZnO). Z naměřených hodnot (tab. č. 4) pórovitosti je patrné, že u obou vzorků jsou přibližně stejně velké mezopóry okolo 33nm o kumulativní objem okolo 0,1cm³/g.

U druhé sady vzorků částic cordieritové keramiky modifikované CuO, byly opět zjištěny větší hodnoty SSA u vzorku C1,5 CuO, kdy velikost specificky měrného povrchu byla přibližně 2x větší u C1,5 CuO než u C5,5 CuO. Při měření mezopórů byl zjištěn větší kumulativní objem pórů a průměrná velikost pórů u vzorku s větším obsahem kovového plniva – C5,5 CuO.

Tab. č. 4.: Výsledky analýzy specifického měrného povrchu a pórovitosti:

Vzorek	SSA [m ² /g]	R	Mezopóry		Mikropóry	
			Kumulativní objem pórů [cm ³ /g]	Průměrná velikost [nm]	Kumulativní objem pórů [cm ³ /g]	Průměrná velikost [nm]
C	15,24	0,9972	4,28	50,26	0,12	2,5
C1,5 ZnO	10,80	0,9999	0,10	33,96	0,00	0,53
C5,5 ZnO	2,13	0,9986	0,17	32,56	-	-
C1,5 CuO	7,34	0,9992	0,11	15,78	0,00	0,51
C5,5 CuO	3,35	0,9990	0,22	34,82	-	-
C1,5 CoO	9,95	0,9996	0,06	43,37	0,00	0,53
C5,5 CoO	14,77	0,9997	0,20	39,29	0,00	0,51

Opačný charakter byl pozorován u poslední sady částic vzorků. Analýza sady částic cordieritové keramiky s CoO ukázala větší měrný specifický povrch u vzorku C5,5 CoO, který měl větší obsah kovového plniva. Měrný specifický povrch byl u C5,5 CoO přibližně 1,5x větší, než u C1,5 CoO. Při měření kumulativního objemu mezopórů bylo naměřeno větších hodnot opět u vzorku C5,5 CoO, ale při analýze průměrné velikosti mezopórů bylo zjištěno, že vzorek s menším obsahem plniva – C1,5 CoO obsahuje větší mezopóry.

Při analýze mikropórovitosti byly zaznamenány nulové hodnoty kumulativního objemu pórů, U vzorků C5,5 ZnO a C5,5 CuO nebylo možné mikropórovitost změřit. Analyzované vzorky nejsou tvořeny mikropóry. Kumulativní objem mezopórů je rovněž zastoupen v minimální míře, přesto lze pozorovat jejich přítomnost v případě vzorků C5,5 ZnO, C5,5 CuO a C5,5 CoO. Velikost těchto mikropórů u těchto vzorků byla stanovena v intervalu hodnot 32,56 až 39,29 nm.

3.2.6. Charakterizace ultrafialovou – viditelnou spektroskopií

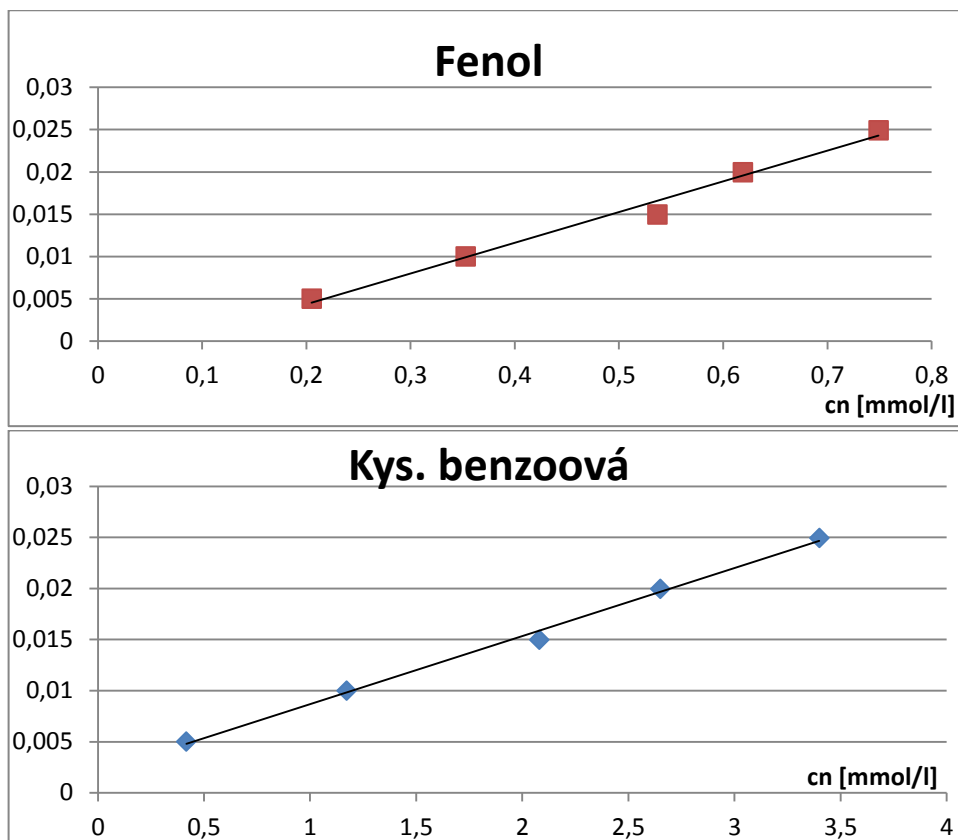
Ultrafialová (zkr.: UV) – viditelná (zkr.: Vis) spektrometrie patří mezi nejstarší a nejvyužívanější fyzikálně chemické metody, které jsou založeny na měření úbytku intenzity světla při průchodu roztokem. Tato metoda se využívá ke stanovení koncentrace látky v roztoku.

Analýza UV/VIS spektrometrie byla použita ke stanovení rovnovážných koncentrací benzoové kyseliny a fenolu v roztocích při testování sorpční účinnosti materiálů. Měření absorbance probíhalo v rozsahu vlnových délek 210-600 nm. Měřena byla úroveň absorbance pro jednotlivé roztoky, jež byly zředěny v rozsahu kalibrační křivky. Odečítány

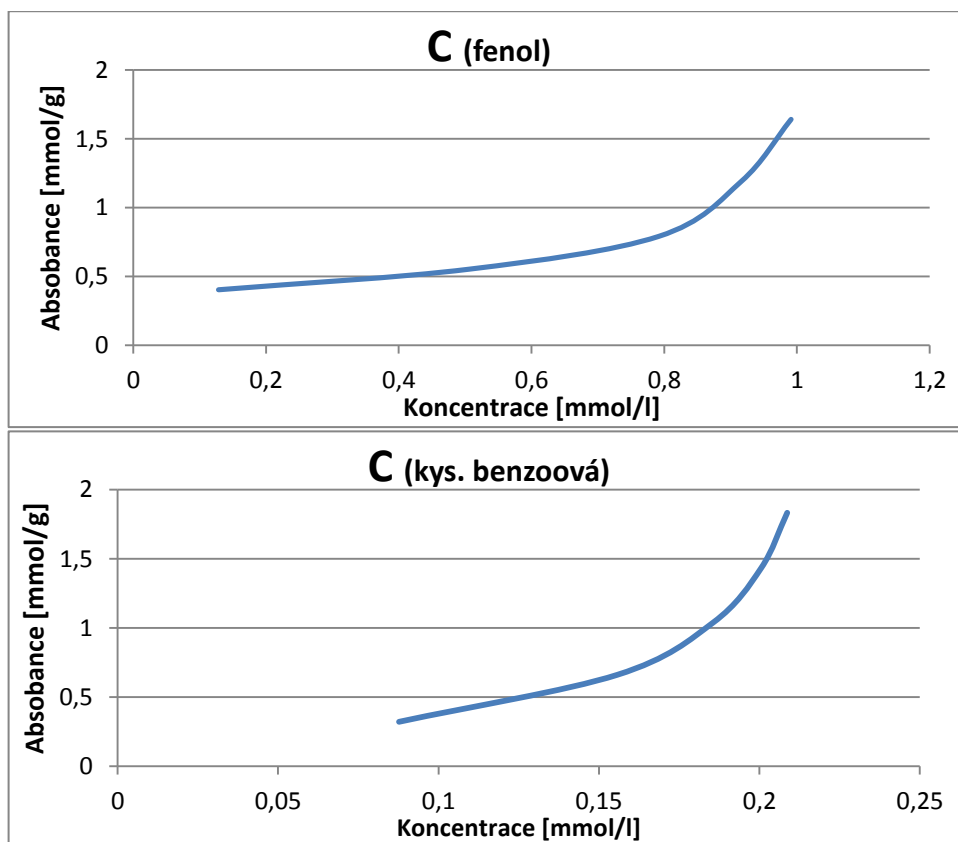
byly hodnoty absorbance pro ty vlnové délky, při nichž bylo dosahováno nejvyšší absorbance.

Analýzy byly prováděny na vybraných reprezentativních vzorcích částic cordieritové keramiky. Bylo naváženo 0,01g částic modifikované cordieritové keramiky, ke kterým bylo přidáno 10ml destilované vody a následně byl přidán v určité koncentraci v jednom případě roztok fenolu v methanolu a v druhém roztok kyseliny benzoové. Kalibrace fenolu a kyseliny benzoové byly pětibodové v měřitelném rozsahu přístroje a jsou uvedeny v grafu č. 1. Před samotným měřením byla nastavena korekce pozadí měřením spektra destilované vody v daném rozsahu (210-600 nm) a byly ověřeny kalibrační křivky pro obě analyzované látky. Následně bylo provedeno měření vzorků ve stejném rozsahu vlnových délek. Před každým měřením byla kyveta propláchnuta destilovanou vodou. Analýzy byly prováděny na přístroji Shimadzu UVmini-1240 a výsledky adsorpce benzoové kyseliny a fenolu na částice modifikované cordieritové keramiky jsou uvedeny v grafech 2-8.

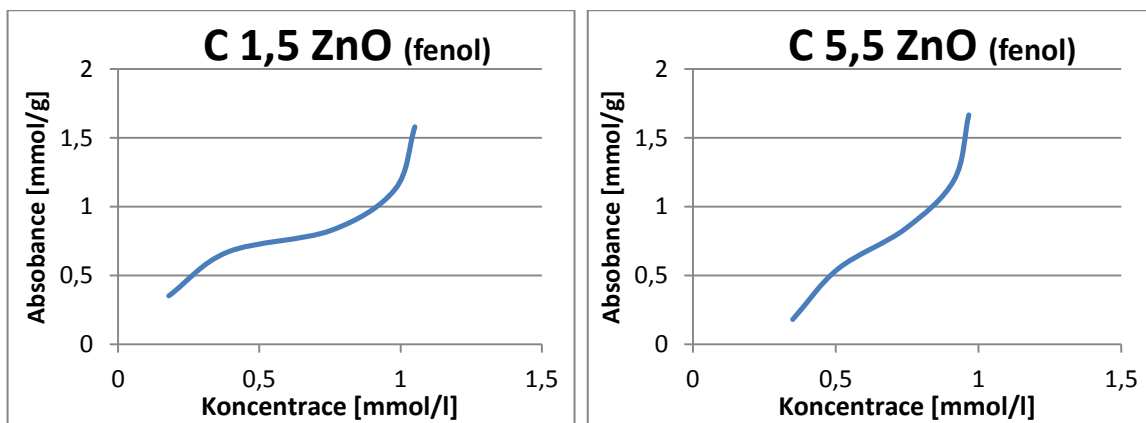
Z naměřených hodnot částic nemodifikované cordieritové keramiky je patrné, že koncentrace fenolu na tuhé fázi dosahuje vyšších hodnot, než koncentrace kyseliny benzoové. Adsorpce obou organických látek na modifikované částice cordieritové keramiky je ovlivněna počáteční koncentrací obou látek v roztoku. Z naměřených hodnot je patrné, že při nízkých koncentracích dochází u všech vzorků nejdříve k monovrstevné adsorpci, kdy se na povrchu pevné fáze vytvořila jedna vrstva organických molekul a průběh sorpce probíhal pozvolna až ke kritickému bodu. Při dosáhnutí kritického bodu, docházelo k vícevrstvé adsorpci, kdy molekuly fenolu a kyseliny benzoové interagují s povrchem modifikovaných částic cordieritové keramiky z důvodu již vytvořené organické monovrstvy [38]. Vícevrstvá adsorpce měla rychlý průběh, který je na grafech viditelný v oblastech strmého nárůstu křivek. Dramatický nárůst lze přičíst k vzájemné interakci adsorbátu s adsorbátem.



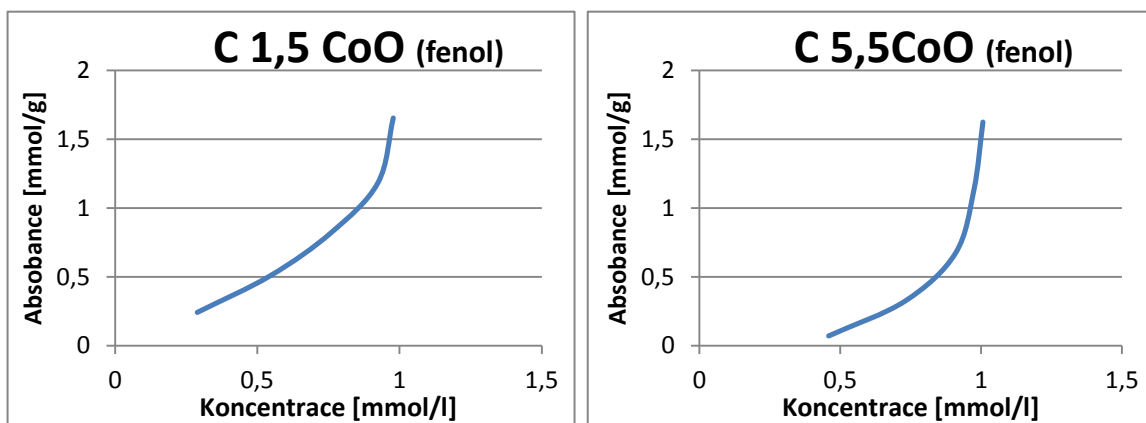
Graf č. 1: Kalibrace fenolu a kys. benzoové.



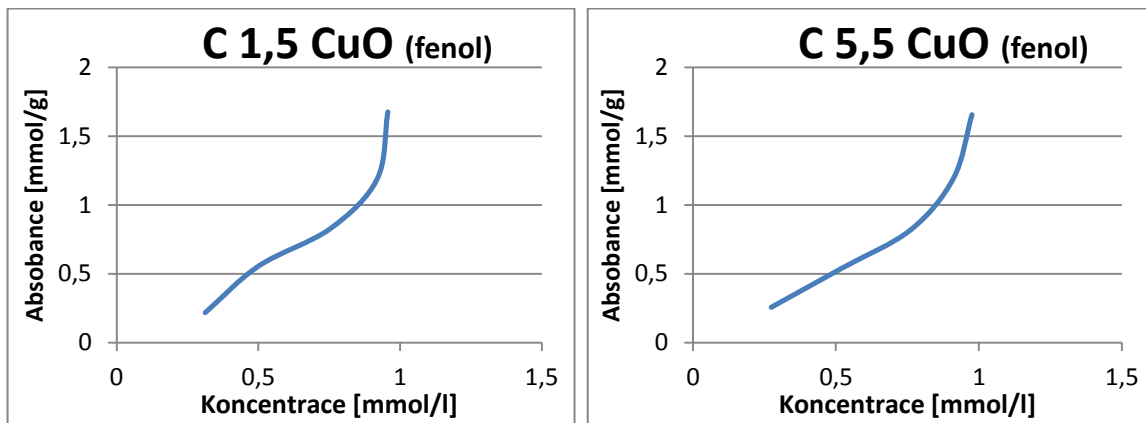
Graf č. 2: Adsorpční izotermy pro adsorpci fenolu a kys. benzoové na vzorek C.



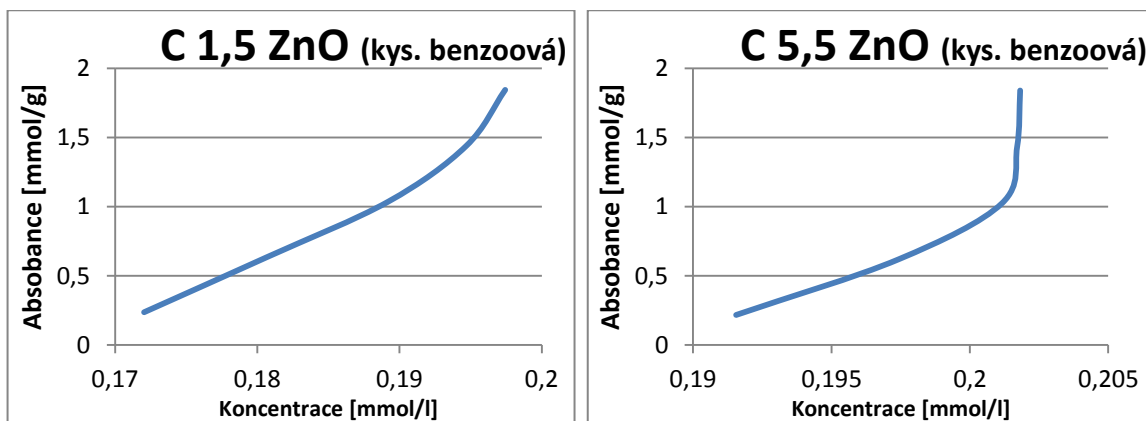
Graf č. 3: Adsorpční izotermy pro adsorpci fenolu a na vzorek C1,5 a C5,5 ZnO.



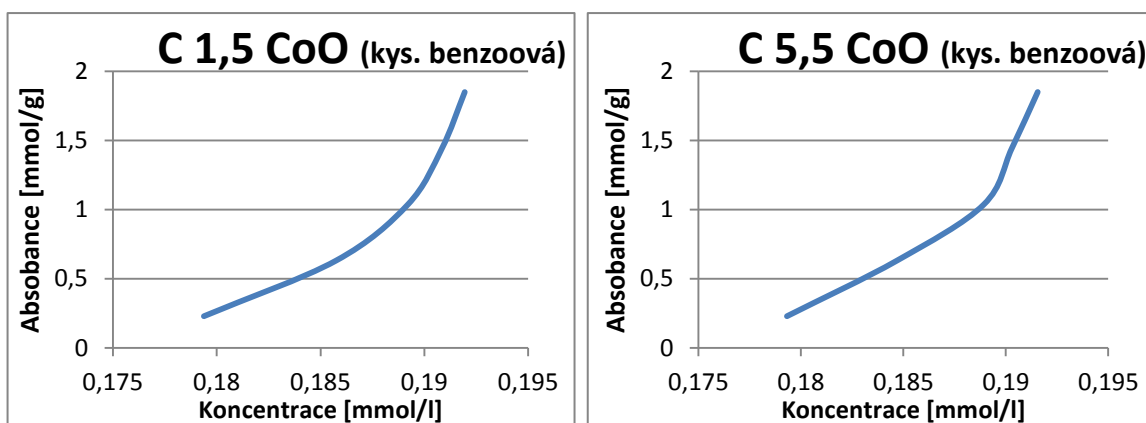
Graf č. 4: Adsorpční izotermy pro adsorpci fenolu na vzorek C1,5 a C5,5 CoO.



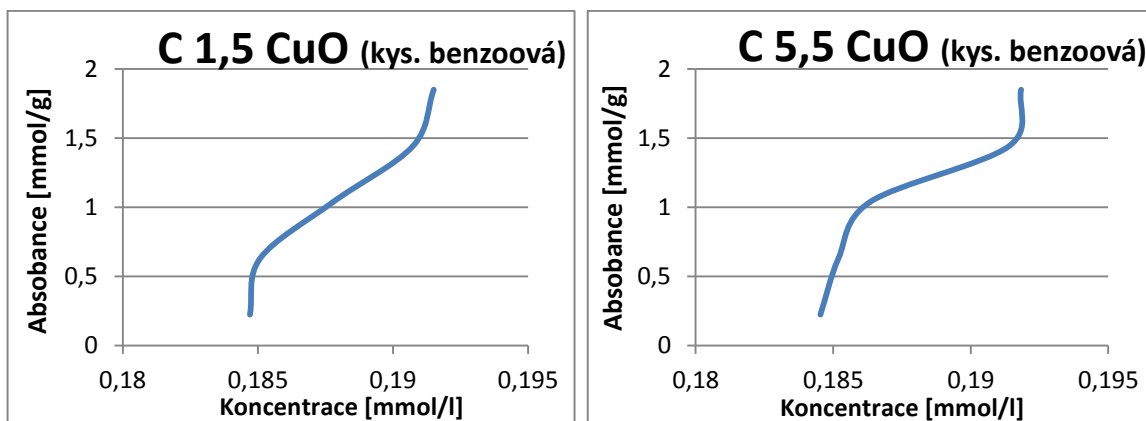
Graf č. 5: Adsorpční izotermy pro adsorpci fenolu na vzorek C1,5 a C5,5 CuO.



Graf č. 6: Adsorpční izotermy pro adsorpci kys. benzoové na vzorek C1,5 a C5,5 ZnO.



Graf č. 7: Adsorpční izotermy pro adsorpci kys. benzoové na vzorek C1,5 a C5,5 CoO.



Graf č. 8: Adsorpční izotermy pro adsorpci kys. benzoové na vzorek C1,5 a C5,5 CuO.

Z naměřených hodnot je patrné, že u sady modifikovaných částic cordieritové keramiky s ZnO, docházelo k účinnější sorpci (viz. tab. č. 5) u vzorků C5,5 ZnO a to v případě obou adsorbátů (fenol a kys. benzoová).

U částic cordieritové keramiky modifikovaných CoO byla při použití fenolu zaznamenána větší účinnost (viz. tab. č. 5) pro vzorky C1,5 CoO. Při použití kyseliny benzoové docházelo k větší účinnosti u vzorku C5,5 CoO.

U poslední sady částic cordieritové keramiky doplněné o CuO docházelo při použití fenolu k shodné účinnosti (viz. tab. č. 5) u vzorku C1,5 CuO a C5,5 CuO. Při použití kyseliny benzoové docházelo k větší účinnosti u vzorku C5,5 CuO.

Tab. č. 5: Procentuální účinnost sorpcí:

Vzorek	Fenol [%]	Kys. benzoová [%]
C	24,89	31,54
C1,5 ZnO	24,00	22,42
C5,5 ZnO	25,60	26,95
C1,5 CoO	36,15	25,17
C5,5 CoO	21,64	31,86
C1,5 CuO	24,24	25,12
C5,5 CuO	24,15	29,22

Celkově lze říci, že sorpční účinnost obou organických molekul byla velmi nízká, v rozmezí 20-36%. Materiály nejsou vhodné pro použití jako adsorpční materiály pro organické molekuly. Obě organické látky byly použity z důvodu jejich snadného měření metodou UV/VIS a jednodušší manipulace se vzorky. Je možné, že účinnost adsorpce byla ovlivněna hodnotou pH vodných roztoků při vsádkové adsorpci, která byla neutrální, zatímco obě látky jsou polárnějšího charakteru a mohou být v tomto pH již částečně disociovány. Hlavním důvodem, proč docházelo k nízké adsorpci, je pravděpodobně ten, že organické látky se adsorbují převážně na materiály obsahující atomy uhlíku.

4. Závěr

Cílem diplomové práce bylo připravit a charakterizovat sledování strukturních a povrchových změn modifikovaných částic cordieritové keramiky, které byly modifikovány různým procentuálním zastoupením kovových plniv ZnO, CuO, CoO.

Na základě experimentálních prací, resp. charakterizací bylo zjištěno, že:

- a) Částice nemodifikované cordieritové keramiky jsou tvořené ostrohrannými nepravidelnými tvary. Modifikace různými typy a obsahy kovových plniv nemá výrazný vliv na vnější strukturu, částic cordieritové keramiky.
- b) Prvková analýza EDAX prokázala přítomnost kovových prvků funkčních plniv v jednotlivých částicích modifikované cordieritové keramiky. Současně byl prokázán narůstající hmotnostní obsah jednotlivých plniv oproti původnímu vzorku cordieritové keramiky.
- c) Pomocí RTG difrakční analýzy bylo zjištěno, že u všech připravených keramických vzorků byla potvrzena přítomnost α -cordieritu. Modifikací plnivy ZnO, CuO a CoOv prekeramických směsích vzniká tepelným zpracováním při teplotě 1300°C ke vzniku fází ZnAl_2O_4 , CoAl_2O_4 a CuAl_2O_4 , které jsou stabilní u všech zvolených obsahů funkčních plniv.
- d) Z výsledků hodnot velikosti částic cordieritových keramik byla zjištěna velikostní homogenita. Tu lze prokázat mírou velikosti span hodnot průměrně nepřesahující hodnotu 1,3. Průměrná velikost částic v závislosti na hodnotách d_{50} a d_{43} dosahovala hodnot 3,46 μm .
- e) Charakterizace specifického měrného povrchu a pórovitosti částic vzorků modifikované cordieritové keramiky ukázala, že kovová plniva ovlivňují velikost měrného specifického povrchu a přítomnost mezopórů. Modifikované částice cordieritových keramik nebyly tvořeny mikropóry.
- f) Analýzou s využitím UV/VIS bylo z naměřených hodnot zjištěno, že při nízkých koncentracích dochází u všech vzorků nejdříve k pomalé monovrstevné adsorpci, kdy se vytvořila vrstva organických molekul na povrchu částic cordieritové keramiky, průběh adsorpce probíhal pozvolna až ke kritickému bodu. Při dosažení kritického bodu docházelo k vícevrstvé adsorpci, kdy se rychlost adsorpce molekul

fenolu a kyseliny benzoové zvýší v důsledku jejich interakcí s již vytvořenou monovrstvou organických molekul na povrch modifikovaných částic cordieritové keramiky. Celkově však účinnost adsorpce obou látek byla nízká, materiály nejsou vhodné pro aplikaci jako adsorbenty pro uvedené organické molekuly.

Souhrnně lze konstatovat, že mechanická příprava částic cordieritové keramiky, která byla realizována a navržena v této diplomové práci, vede k přípravě morfologicky a velikostně homogenních typů částic a to i v souvislosti s jejich modifikací pomocí různých typů funkčních plniv. Dle typu zvoleného funkčního plniva dochází tepelným zpracováním ke vzniku stabilních fází (ZnAl_2O_4 , CuAl_2O_4 a CoAl_2O_4). Typ a množství plniva v jednotlivých sadách částic cordieritových keramik ovlivňuje velikost specifického povrchu a míru přítomnosti mezopórů. Adsorpci plniva výrazně neovlivňují, jelikož dochází nejdříve k pomalé monovrstevné adsorpci a následně k rychlé vícevrstevné adsorpci, kdy dochází převážně k sorpci adsorbát - adsorbát.

Diplomová práce vznikla v rámci řešení projektu CZ.1.05/1.1.00/02.0070 „IT4 Inovations Centre of Excellence project“ a SP2015/18 „Funkčně gradientní nanostrukturované materiály“.

5. Literatura

- [1] Keramika. *Geologie VŠB*, [online], [cit. 5. 6. 2014], dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/keramika.html>
- [2] Carter Barry, C., Norton Grant, M., *Ceramic Materials, Science and Engineering*, second edition, Springer, New York, 2013, ISBN: 978-1-4614-3522-8
- [3] Obsidián. *Wikipedie*, [online], [cit. 31. 1. 2015], dostupné z: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f7/Obszidi%C3%A1n%28Vezuv%29005.jpg/1280px-Obszidi%C3%A1n%28Vezuv%29005.jpg>
- [4] Josiah Wedgwood. *Thomas Spoon*, [online], [cit. 2. 2. 2015], dostupné z: <http://www.thomasspoon.cz/produkty/porcelan-a-sklo/wedgwood/>
- [5] Wedgwood Jasper. *Istdibs*, [online], [cit. 2. 2. 2015], dostupné z: https://shard4.1stdibs.us.com/archivesB/upload/1stdibsC/052609_ZH/LeoKaplanNY/1/xIMG_4754.jpg
- [6] Keramika. *Wikipedia*, [online], [cit. 8. 6. 2014], dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Keramika>
- [7] Keramika. *Ceramtec*, [online], [cit. 8. 6. 2014], dostupné z: http://www.ceramtec.cz/_img/content/werkstoffe.silikatkeramik.jpg
- [8] Ovčáčková, H., Vlček, J., *Speciální keramické materiály*, první vydání, VŠB, Ostrava, 2013, ISBN: 978-80-248-3365-1.
- [9] Jonšta, Z., *Technické materiály II.*, první vydání, VŠB, Ostrava, 2012, ISBN: 978-80-248-2574-8.
- [10] Skácel, V., Freidlerová, J., Nejezchleb, K., *Keramické materiály a jejich použití v elektrotechnice*, odborný článek, [online], [cit. 2. 2. 2015], dostupné z: <http://www.t-ceram.com/CSVTS-2006.pdf>
- [11] Biokeramika, *VŠCHT* [online], [cit. 1. 5. 2015], dostupné z: <http://old.vscht.cz/ipl/ipl/osobni/svorcik/skripta/Andertova.pdf>
- [12] Bioceramics femur head, *Exporters India* [online], [cit. 1. 5. 2015], dostupné z: <http://www.exportersindia.com/ifglbioceramics/hydroxyapatite-bone-grafts-kolkata-india-693270.htm>
- [13] Minerál cordierit. *Natur Porten*, [online], [cit. 4. 2. 2015], dostupné z: http://www.naturporten.dk/cache/com_zoo/images/cordierit_lightbox_649852eb830ea32805ad0eb01f860727.jpg
- [14] Mastek, vermikulit. *Geologie VŠB*, [online], [cit. 4. 2. 2015], dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/nerudni_stavebni_suroviny.html
- [15] Škrlová, K.: *Vliv uhlíkatého nanoplniva na strukturu cordieritové keramiky*, bakalářská práce, VŠB-TUO, Ostrava, 2013
- [16] Mastek, vermikulit. *Geologie VŠB*, [online], [cit. 4. 2. 2015], dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/nerudni_stavebni_suroviny.html
- [17] Kaolinit. *Geologie VŠB*, [online], [cit. 4. 2. 2015], dostupné z: http://geologie.vsb.cz/PraktikaGeologie/KAPITOLY/2_MINERALOGIE/2_MINERALOGIE_FYLO.htm
- [18] Oxid hlinitý. *Wikipedie*, [online], [cit. 4. 2. 2015], dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_hlinit%C3%BD

- [19] Sopko, M., *Možnosti snížení surovinových nákladů při výrobě kordieritu.*, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, 2013, [online], [cit. 4. 2. 2015], dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=77719
- [20] Žíhací formy, *Google pictures* [online], [cit. 4. 3. 2015], dostupné z: <http://img.tjskl.org.cn>
- [21] Amin, G., *ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications*, Physical Electronics and Nanotechnology Department of Science and Technology (ITN) Linköping University, Norrköping, Sweden, 2012, ISBN: 978-91-7519-912-2
- [22] Oxid zinečnatý. *Wikipedie*, [online], [cit. 2. 3. 2015], dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide
- [23] Oxid zinečnatý. *Domáci-kosmetika*, [online], [cit. 2. 3. 2015], dostupné z: http://domaci-kosmetika.eu/465-large_default/zinkoxid-oxid-zinecnaty-50g.jpg
- [24] S.C. Singh, D.P. Singh, J. Singh, P.K. Dubey, R.S. Tiwari and O.N. Srivastava, *Metal oxide Nanostructures and Their Applications*, American Scientific Publishers, CA, USA, 2009, ISBN 1-58883-170-1
- [25] Oxid měďnatý. *Wikipedie*, [online], [cit. 2. 3. 2015], dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_oxide)
- [26] Oxid měďnatý, [online], [cit. 2. 3. 2015], dostupné z: <https://copperoxideandsulfuricacid.files.wordpress.com/2011/03/copper-ii-oxide1.jpg>
- [27] Oxid kobaltnatý, *Wikipedie* [online], [cit. 4. 3. 2015], dostupné z: [http://en.citizendium.org/wiki/Cobalt\(II\)_oxide](http://en.citizendium.org/wiki/Cobalt(II)_oxide)
- [28] Colors of cobalt, *DigitalFire* [online], [cit. 1. 5. 2015], dostupné z: http://digitalfire.com/4sight/properties/ceramic_property_glaze_color.html
- [29] Oxid kobaltnatý, *Google pictures* [online], [cit. 4. 3. 2015], dostupné z: <http://3.imimg.com/data3/WX/JB/MY-13721/cobalt-oxide-250x250.jpg>
- [30] CuO nanostructures, *Alba* [online], [cit. 10. 4. 2015], dostupné z: <https://intranet.cells.es/NewsAndEvents/News/MagneticCoNanostructures>
- [31] Keramické filtry. *Fitlife*, [online], [cit. 15. 6. 2014], dostupné z: <http://www.fitlife.cz/keramicke-filtry>
- [32] Ceramics filters. *Google pictures*, [online], [cit. 1. 5. 2015], dostupné z: <http://image.made-in-china.com/2f0j00cBkEeoFIeubi/Honeycomb-Ceramic-Filter-KHF-1-.jpg>
- [33] V. Oyanedel-Craver, S. Narkiewicz, R. Genovesi, A. Bradshaw, D. Cardace, *Effect of local materials on the silver sorption and strength of ceramic water filters*, Journal of Environmental Chemical Engineering 2 (2014), 841–848
- [34] N. Chen, Z. Zhang, Ch. Feng, M. Li, D. Zhu, R. Chen, N. Sugiura, *An excellent fluoride sorption behavior of ceramic adsorbent*, Journal of Hazardous Materials 183 (2010), 460–465
- [35] Yi Zhanga, Feng Hea, Shibin Xiaa,b, Lingwei Konga, Dong Xua, Zhenbin Wua, *Adsorption of sediment phosphorus by porous ceramic filter mediacoated with nano-titanium dioxide film*, Ecological Engineering 64 (2014), 186–192
- [36] A. Rosengren, E. Pavlovic, S. Oscarsson, A. Krajewski, A. Ravaglioli, A. Piancastelli, *Plasma protein adsorption pattern on characterized ceramic biomaterials*, Biomaterials 23 (2002), 1237–1247

- [37] Klouda, P., *Moderní analytické metody*, nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2003, ISBN 80-86369-07-2
- [38] Kostura, B., Škuta, R., Plachá, D., Kukutschová, J., Matýsek, D., *Mg-Al-CO₃ hydrotalcite removal of persistent organic disruptor – nonylphenol from aqueous solutions*, Applied Clay Science, 2015, under review